Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien. — Dr. H. Alexander, Chemiker, Berlin. — H. Becker, Elektrochemiker, Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Geh. Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, M. d. H., Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Bronn, Chemiker, Rombach. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — — Sh. Cowper-Coles, Elektrochemiker, London. — Dr. H. Danneel, Elektrochemiker, Berlin. — W. Ebert, Ingenieur der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Niagara-Falls, New York. — Dr. Ing. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. O. Hoenigschmid, Prag. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Universität Leipzig. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgenössischen Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. Ing. O. v. Miller, Kgl. Baurat, München. — A. Minet, Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — A. Moser, Dozent an der Technischen Hochschule, Moskau. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — J. Nußbaum, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — Dr. W. Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Professor an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Leipzig. — Dr. P. Rehländer, Elektrochemiker, Charlottenburg — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — Dr. Roloff, Elektrochemiker, Hagen. — Dr. Ing. M. Schlötter, Chemiker, Bernburg. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin.
Direktor der Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., Berlin-Nonnendamm.

XXXV. Band.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1910.

Bleiraffination
durch Elektrolyse.

Von

Anson Gardner Betts.

Aus dem Englischen übersetzt

von

Viktor Engelhardt.

Mit 74 Abbildungen, 135 Tabellen im Text und 16 Tafeln.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1910.

Vorwort des Verfassers.

Die elektrolytische Raffination des Rohbleies kann man derzeit schon als ein wohlbegründetes, in die Praxis eingeführtes Verfahren bezeichnen, dessen weitere, mit der Zeit fortschreitende Entwicklung man zuversichtlich erwarten darf. Das Blei ist nahezu ein ideales Metall für eine elektrolytische Raffination. Da sein elektrochemisches Äquivalent sehr hoch ist, benötigt man nur wenig Kraft, und sind die Fällgefäße verhältnismäßig kleiner oder in geringerer Anzahl erforderlich, als bei sonstigen unedlen Metallen. Außerdem ist das Gießen zu Anoden sehr leicht durchzuführen. Seine Stellung in der Spannungsreihe ist eine derartige, daß die Verunreinigungen nahezu vollständig in den Anodenschlamm gehen, eine wesentliche Verunreinigung des Elektrolyten also nicht eintritt.

Die in der vorliegenden Veröffentlichung enthaltenen Mitteilungen sind das Resultat mehrjähriger experimenteller und praktischer Arbeit und werden mit der Zuversicht herausgegeben, alle, die sich für die elektrolytische Raffination des Bleies und deren Fortschritte interessieren, vor der Wiederholung schon durchgeführter Arbeiten zu bewahren und ihnen die Resultate zugänglich zu machen, welche andere und der Verfasser schon erzielt haben. Einiger Raum wurde theoretischen Erörterungen über die Leitfähigkeit der Elektrolyte gewidmet. Ich nehme an, daß diese für den Leser von Nutzen und lehrreich sind.

Manchem mag die Ausführlichkeit, mit welcher die mannigfachen Methoden der Bearbeitung des Anodenschlammes im zweiten Kapitel behandelt sind, vom Standpunkte des Praktikers unnötig erscheinen, obgleich ich selbst es für wünschenswert hielt, dieses Thema in derartiger Breite zu behandeln. Mit einigem Zaudern fügte ich dem Texte eine Liste der erteilten Patente ein. Trotzdem diese zum größten Teil mein Eigentum sind, mußte ich doch annehmen, daß eine Abhandlung über den in Rede stehenden Gegenstand das ganze zugängliche, halbwegs wichtige Material enthalten muß, wenn der Leser keine Lücken empfinden soll.

Besonderen Dank bin ich meinen hier wohnenden Eltern, Herrn und Frau Edgar K. Betts, schuldig für nie versagende Unterstützung und Aufmunterung bei der Durchführung meiner Versuche. Wertvolle Anregungen und Auskünfte verdanke ich den Herren Dr. E. F. Kern und Dr. W. Valentine, von denen der erstere vom April 1902 bis Juni 1904, der letztere vom Oktober 1902 bis heute in der Entwicklung des Verfahrens und der erforderlichen Einrichtungen mit mir zusammen arbeiteten. Vielen Dank schulde ich ferner den Herren W. H. Aldridge, John F. Miller, A. J. Mc Nab und Jules Labarthe aus Trail, H. A. Prosser, Aug. E. Knorr und W. Thum von der United States Metals Refining Co., A. S. Dwights, Ernst F. Eurich und vielen anderen.

Troy, N. Y., September 1907.

Anson G. Betts.

Vorwort des Übersetzers.

Ich habe die Übersetzung des vorliegenden Buches aus verschiedenen Gründen in Angriff genommen. Abgesehen davon, daß der Inhalt ausgezeichnet in den Rahmen der „Monographien über angewandte Elektrochemie“ paßte, hatte ich mich selbst mit der elektrolytischen Raffination des Bleies auf ähnlichem Wege, den Betts einschlug, längere Zeit befaßt, so daß mich das Thema persönlich lockte. Ein Buch zu übersetzen, ist jedenfalls der gründlichste Weg, um sich mit seinem Inhalt vertraut zu machen.

Ausschlaggebend war jedoch für mich der seltene Umstand, daß ein Techniker, der eine neue Industrie geschaffen hat, selbst das Wort ergreift, um seine Erfahrungen den Fachgenossen mitzuteilen und diesen unnötige Arbeit bei parallellaufenden Untersuchungen zu ersparen. Berücksichtigt man ferner, mit welcher schrankenlosen Offenheit Betts vorgeht, woran sich mancher erfolgreiche Erfinder ein Beispiel nehmen könnte, so wird mein Bestreben, das Buch dem deutschen Leser allgemein zugänglich zu machen, noch verständlicher.

Diese Vorzüge des Buches sind so in den Vordergrund tretend, daß kleine Mängel, die ihm zweifellos anhaften, mehr oder weniger verschwinden.

Die amerikanischen Fachkollegen des Verfassers haben ihm den Vorwurf gemacht, daß er die Form zu sehr vernachlässigt hätte. Dieser Vorwurf ist nicht ganz ungerechtfertigt. Die Reihenfolge der einzelnen Kapitel ist keine ganz logische, das Buch enthält sehr viele Wiederholungen, manche Zahlen sind entschieden unrichtig, ohne daß in manchen Fällen einwandfrei zu übersehen ist, ob Rechen- oder Druckfehler vorliegen. In vielen Fällen, z. B. bei Angabe von Kalorien, finden wir ein Durcheinander von englischen und metrischen Zahlenangaben, wo es ganz leicht gewesen wäre, das eine oder das andere System konsequent anzuwenden. Diese Mängel waren auch in der Übersetzung zum weitaus größten Teile nicht auszumerzen, wenn nicht aus der möglichst genauen Übersetzung eine freie Bearbeitung werden sollte.

Im übrigen habe ich die englischen Maßangaben über Münzen, Gewichte, Längen, Widerstände, Stromdichten usw. möglichst umgerechnet und bin dabei von den gleichen Gesichtspunkten ausgegangen, die ich mir schon bei Übersetzung des Ulkeschen Buches über Kupferraffination (Band X dieser Monographien) zur Richtschnur nahm. Nur für die englische Tonne habe ich einfach die metrische Tonne gesetzt. Der Unterschied ist ein so geringer, daß ich diese Ungenauigkeit mit der sonst erforderlichen Rechnerei wohl entschuldigen kann. Dimensionierungen, bei welchen auch wir noch nach Zoll rechnen, wie z. B. Maschengröße bei Sieben, Rohrdurchmesser usw., habe ich ebenfalls unverändert gelassen.

Die im Originaltext angeführten thermochemischen Zahlen stimmen nicht immer mit den bei uns üblichen überein. Der Unterschied ist wohl nur auf die Benutzung anderer Literaturquellen zurückzuführen und ist nicht wesentlich.

In den schematischen Figuren habe ich die englischen Maßangaben gelassen. Es wären sonst neue Klischees erforderlich gewesen. Im übrigen sind die Figuren ja maßstäblich gezeichnet, und kann man nach Umrechnung einer einzigen Côte sich den entsprechenden metrischen Maßstab zeichnen, wenn man sich sehr eingehend für den konstruktiven Teil interessiert. Bei Literaturangaben, die sich zum Teil auf ins Englische übersetzte Werke deutscher Autoren beziehen, habe ich gleich auf das Original Bezug genommen, wo mir dieses zur Verfügung stand.

Das im Original enthaltene, ausführliche Sachregister habe ich weggelassen und mich mit einem Autorenregister begnügt, da das Inhaltsverzeichnis am Anfang des Buches genügend ausführlich gehalten ist und ich auch den bei den anderen Bänden dieser Monographien durchgeführten Modus nicht ändern wollte.

Charlottenburg, im Dezember 1909.

V. Engelhardt.

Inhalt.

Seite

Anhang.

I. Nachtrag.

II. Nachtrag.

III. Nachtrag.

I. Kapitel.

Die Elektrolyte.

Taucht man zwei aus dem gleichen Metalle bestehende Stücke in eine Lösung ein, so tritt zwischen den Metallstücken keine elektromotorische Kraft auf, während dies der Fall ist, wenn man zwei verschiedene Metalle, z. B. Zink und Kupfer, eintaucht. Verwendet man eine geeignete Lösung und schaltet die beiden Metallstücke (Elektroden) in einen elektrischen Stromkreis ein, so kann man das Metall der einen Elektrode in Lösung bringen und an der zweiten Elektrode niederschlagen. Die Mengen, welche von verschiedenen Metallen bei gegebener Stromstärke und in einer bestimmten Zeit übertragen werden, sind proportional dem Atomgewicht des Metalles, gebrochen durch die Wertigkeit, in der das betreffende Element in Lösung ist (Gesetz von Faraday). Die nachstehende Tabelle gibt die pro Amperestunde abgeschiedenen Mengen für einige Metalle an, die für die Bleiraffination von Interesse sind.

Tabelle 1 [1]).

Metall		Valenz	Gramm pro Amperestunde	
Silber		1	4,025	(4,0252)
Blei		2	3,875	(3,8580)
Wismut		4 [2])	1,984	(1,9393)
Antimon		3	1,494	(1,4953)
Kupfer	Cuproverbindung	1	2,372	(2,3658)
„	Cupriverbindung	2	1,186	(1,1829)
Zinn	Stanniverbindung	4	1,105	(1,1010)
Eisen	Ferroverbindung	2	1,044	(1,0442)
Gold		3	2,452	(2,4520)

1) Die in Klammern gesetzten Werte sind die in deutschen Handbüchern üblichen und differieren etwas von den Angaben des englischen Originales. D. Ü.

2) Betts rechnet anscheinend im Anodenschlamme mit Wismuttetroxyd Bi_2O_4. Die Richtigkeit dieser Annahme ist allerdings nicht bewiesen. D. Ü.

Die elektrolytische Raffination beruht darauf, daß man bei geeigneter Wahl des Elektrolyten im allgemeinen reine Metallniederschläge an der Kathode erhalten kann, selbst wenn das an der Anode in Lösung gehende Metall sehr unrein ist.

Die in obiger Tabelle angeführten Metalle werden fast ausschließlich in Lösungen raffiniert, die neben einem Salze des gleichen Metalles noch in der Regel freie Säure enthalten. Einzelne dieser Metalle, wie z. B. Silber, Blei und Kupfer, kann man auch aus alkalischen Lösungen niederschlagen, und werden auch einzelne solcher alkalischen Elektrolyte in der Elektroplattierung verwendet; bei der Metallraffination werden sie aber bisher nicht benutzt.

Bisher konnte man nur jene Metalle mit Erfolg raffinieren, welche sich beim Eintauchen in den Elektrolyten nicht unter Wasserstoffentwicklung lösen. Für Metalle, bei welchen wässerige Elektrolyte nicht verwendbar sind, z. B. Natrium und Aluminium, werden geschmolzene Elektrolyte benutzt.

Das Niederschlagen reiner Metalle bei der Raffination beruht auf der Tatsache, daß jedes Metall sein eigenes elektrolytisches Potential hat. Dieses schwankt mit der Konzentration des Elektrolyten um einige Hundertstel Volt und ist auch für verschiedene Elektrolyte etwas verschieden. Tabelle 2 gibt für praktische Zwecke genügend genaue Zahlen für kieselfluorwasserstoffsaure Lösungen.

Tabelle 2.

Metall	Volt
Zink	+ 0,52
Kadmium	+ 0,16
Eisen	+ 0,09
Blei	— 0,01
Zinn	— 0,01
Arsen	— 0,40
Antimon	— 0,44
Wismut	— 0,48
Kupfer (Cupriverbindung)	— 0,52
Silber	— 0,97
Quecksilber	— 0,98

Als elektrolytisches Potential kann man die Spannungsdifferenz bezeichnen, welche zwischen dem Metalle und einer, das gleiche Metall enthaltenden Lösung, in welche es eingetaucht wird, herrscht. Es ist gleichgültig, in welcher Richtung der Strom fließt, ob Metall in Lösung geht oder gefällt wird, der Wert des elektrolytischen Potentials schwankt in engen Grenzen.

Aus Vorstehendem ergeben sich folgende Erscheinungen:

1. Enthält eine Anode beträchtliche Mengen eines Metalles, welches am höchsten in der Spannungsreihe steht, und daher für seine Lösung nur eine geringe elektromotorische Kraft benötigt, so werden die anderen Metalle, welche tiefer in der Spannungsreihe stehen, als solche an der Anode zurückbleiben.

2. Hat der Elektrolyt einen beträchtlichen Gehalt eines Metalles, welches von den in Lösung befindlichen die geringste elektromotorische Kraft zur Fällung erfordert, so wird nur dieses an der Kathode niedergeschlagen werden.

Bei der elektrolytischen Raffination bleiben also die Metalle, welche in der Spannungsreihe tiefer stehen als das Hauptmetall, als solche im Anodenschlamme zurück, während jene, welche in der Spannungsreihe höher stehen, entweder als Salze im Elektrolyten gelöst bleiben oder aus diesem niedergeschlagen werden.

Von diesen beiden Wegen ist die Abscheidung eines Begleitmetalles im metallischen Zustande im Anodenschlamme der willkommenere, da eine zunehmende Konzentration der verunreinigenden Metalle im Elektrolyten dessen öftere Erneuerung erfordert und daher störend ist. So geht z. B. bei der elektrolytischen Silberraffination die wesentlichste Verunreinigung des Anodenmetalles, das Kupfer, in Lösung und reichert sich im Elektrolyten an, während dessen Silbergehalt abnimmt.

Das Blei hingegen steht in der Spannungsreihe höher als alle im Rohmetalle in nennenswerter Menge enthaltenen Verunreinigungen, so daß also der Elektrolyt nicht erneuert zu werden braucht. Berücksichtigt man ferner, daß sich das Rohblei sehr leicht zu Anoden gießen läßt, das Einschmelzen der Kathoden ebenfalls keine Schwierigkeiten bereitet, das elektrochemische Äquivalent des Bleies verhältnismäßig hoch ist, wodurch ein geringer Kraftbedarf und schnelle Erzeugung ermöglicht wird, so kann man wohl annehmen, daß das Blei von allen gewöhnlichen Metallen die günstigsten physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften für eine elektrolytische Raffination aufweist.

Enthält die Anode verschiedene Metalle, so haben wir es in der Regel nicht mit einer einfachen Mischung von Metallen zu tun, von denen eines oder mehrere in Lösung gehen und die anderen im Anodenschlamme zurückbleiben. In den meisten Fällen müssen wir chemische Verbindungen der Metalle untereinander annehmen. So ist z. B. das elektrolytische Potential von Bleiantimon kleiner als jenes des reinen Bleies. Die Folge hiervon ist, daß bei der elektrolytischen Raffination von Metallegierungen nicht die volle Diffe-

renz an elektromotorischer Kraft zur Verfügung steht, die für eine vollständige Trennung notwendig wäre. Die Spannungsdifferenz zwischen dem Blei und seinen Verunreinigungen ist übrigens noch groß genug, um im Anodenschlamm Rückstände zu hinterlassen, welche entsprechend der Affinität des Bleies zu seinen Verunreinigungen noch bleihaltig sind. Diese Affinität ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer praktisch gleich Null, während sie, wenn neben dem Blei noch Antimon vorhanden ist, einen ganz beträchtlichen Wert erreicht.

Die Übertragung eines Metalles in reinem Zustande von einer Reinmetallelektrode durch den Elektrolyten auf eine zweite Elektrode und in gleicher physikalischer Beschaffenheit erfordert, vorausgesetzt, daß die Zeitdauer nebensächlich ist, nur sehr wenig Energie.

Das Anodenmetall kann aber auch von härterer oder weicherer Beschaffenheit sein oder es kann Verbindungen mit anderen Metallen als Verunreinigungen enthalten. In diesen Verbindungen sind die einzelnen Elemente so schwach aneinander gefügt, daß die zu ihrer Zerlegung erforderliche Energie pro Tonne Anodenmetall in der Regel praktisch vernachlässigt werden kann. Es ist nur eine Ausnahme, die Bleiantimonlegierung (Hartblei), hervorzuheben; um in einem solchen Falle eine vollständige Trennung zu erreichen, sind über 0,2 Volt erforderlich. Das Verhalten dieser Legierungen ist für unsere Zwecke insofern von Interesse, als der Anodenschlamm wahrscheinlich aus einem Gemische solcher Verbindungen besteht.

Die erforderliche Zeit ist jedoch einer der wichtigsten Faktoren, da die Produktion an raffiniertem Metalle bei gegebener Größe der Anlage im umgekehrten Verhältnis zur Schnelligkeit der Arbeit steht. Da man pro Tonne raffinierten Metalles nur einen maximalen Aufwand an elektrischer Energie zugestehen kann, so muß die wichtigste Erwägung dahin gehen, einen Elektrolyten von möglichst großer elektrischer Leitfähigkeit zu finden.

Die bestleitenden Elektrolyte finden wir unter den geschmolzenen Salzen, und ist insbesondere geschmolzenes Bleichlorid ein ausgezeichnet guter Leiter.

Nach Kohlrausch hat $PbCl_2$ bei 580 ⁰ C. einen Widerstand von 0,0373 Ohm für eine Säule von 1 qdcm und 1 dcm Länge, entsprechend 0,095 Ω für eine Säule von 1 Quadratzoll Querschnitt und 1 Zoll Länge. Als Vergleich sei angeführt, daß die gebräuchlichen wässerigen Elektrolyte mit einem Widerstande von 1,3 bis 1,4 Ohm (pro 1 Quadratzoll $\times$ 1 Zoll) etwa 14 mal schlechtere Leiter sind. Nimmt man die gleiche Badspannung und Elektrodenentfernung an, so würde man bei der Schmelzelektrolyse eine Stromdichte von etwa

210 Amp/Quadratfuß (2260 Amp/qm) benötigen. Auf ein Bad von 4000 Amp. kämen also rund 19 Quadratfuß (1,77 qm) Elektrodenoberfläche. Nun benötigt ein normales Raffinierbad von 4000 Amp. Stromstärke rund 1,25 Kilowatt für den Betrieb. Der Kraftaufwand von 1 bis 1,5 Kilowatt würde nun bei weitem nicht genügen, um eine Apparatur mit der oben angeführten Elektrodenfläche oder einer nur annähernd so großen auf Rotglut zu erhalten. Mit einem Energieaufwand von 1 Kilowatt wird man höchstens eine Apparatur von wenigen Kubikzoll auf Schmelztemperatur erhalten können.

Geschmolzenes Bleichlorid löst Schwefelblei und gibt einen gut leitenden Elektrolyten mit niederem Schmelzpunkt, doch ist dessen Leitfähigkeit nicht so gut wie die des reinen Chlorbleies. Ich habe auch Versuche über Zersetzung von Schwefelblei mittels Fluorblei gemacht, doch ist dieses verhältnismäßig schwer schmelzbar.

Der Schmelzpunkt des Chlorbleies ist verhältnismäßig niedrig und wird an verschiedenen Stellen zu etwa 500 ^{0} C. angegeben. Selbst angenommen, man könnte eine verwendbare Badkonstruktion finden, so würden bei der Schmelzelektrolyse mit gewöhnlichen, hängenden Elektroden diese einfach abschmelzen, ganz abgesehen davon, daß die Wärmeverluste zu große wären.

R. H. Sherry hat in meinem Laboratorium einige Versuche mit einem Gemisch von geschmolzenem Zink- und Bleichlorid durchgeführt, also einem Elektrolyten, dessen Schmelzpunkt unter demjenigen des Bleies liegt, so daß feste Bleielektroden zur Anwendung gelangen könnten. Kohlrausch gibt den Widerstand des Zinkchlorids mit 10,98 Ohm/cdcm = 27,9 Ohm/Kubikzoll an. Sherry fand für den gemischten Elektrolyten bei seinen Versuchen einen Widerstand von etwa 2,5 Ohm/Kubikzoll (rund 1 Ohm/cdcm) bei 310 ^{0} C. Der Widerstand war also größer als bei wässerigen Lösungen.

Man müßte also eigene Apparate ersinnen und die bei der wässerigen Elektrolyse übliche Stromdichte von 10 bis 15 Amp/Quadratfuß (107 bis 161 Amp/qm) so weit steigern, daß der Wärme ausstrahlende und ableitende Querschnitt des Bades genügend herabgesetzt wird. Eine derartige Steigerung der Stromdichte würde aber die Vorteile der besseren Leitfähigkeit wieder zum größten Teile aufheben.

Für die Bleiraffination mit geschmolzenen Elektrolyten haben Borchers[1]) und Ashcroft[2]) besondere Apparate erdacht und vorgeschlagen.

---

1) Elektrometallurgie, 2. Aufl. (1896), S. 322. In der 1903 erschienenen 3. Auflage führt Borchers die bezüglichen Vorschläge nicht mehr an. D. Ü.

2) Elektrochem. and Metallurg. Industry **4**, 357 (1906).

Borchers schlug als Elektrolyt ein Gemisch von Bleichlorid und Oxychlorid vor und ging hierbei von dem Gedanken aus, daß eine solche Mischung im Gegensatze zu reinem Bleichlorid Eisen nicht angreift.

Die eine Seite eines Eisengefäßes diente als Anode und enthielt eine Reihe von Rinnen, aus denen das geschmolzene Rohblei von einer zur anderen fließen konnte. Die andere Seite des Gefäßes enthielt eine ebenfalls aus Eisen bestehende Kathode, von welcher das geschmolzene Raffinadblei zu einem besonderen Sammelraume herabfloß. Borchers stellte fest, daß auf diesem Wege Legierungen von Blei und Wismut mit ausgezeichneten Erfolgen raffiniert werden konnten. Der Verfasser glaubt, daß diese Angaben bezüglich der chemischen Resultate zutreffen, ist aber andererseits der Ansicht, daß die angegebenen Rohmaterialien wohl die einzigen sind, die eine Verarbeitung auf dem angedeuteten Wege zulassen. Bei den von Borchers angewendeten Legierungen ist das Anodenmetall, selbst wenn das Blei schon weitgehend herausgelöst ist, genau so leicht schmelzbar und flüssig als zu Beginn, vielleicht sogar noch leichter schmelzbar. Verwendet man hingegen gewöhnliches Rohblei, so reichern sich im Anodenmetall Kupfer, Arsen, Silber und Antimon an, das Metall wird aber immer weniger schmelzbar und verdickt. Zum Schlusse würde es, ehe ein großer Teil des Bleies herausgelöst ist, viel zu dickflüssig sein, um das vorgeschlagene Verfahren durchführen zu lassen. Es würde außerdem noch eingehende Versuchsarbeiten erfordern, um festzustellen, ob alle Verunreinigungen, insbesondere Arsen und Antimon, auf diesem Wege entfernt werden können. Endlich ist es sehr fraglich, ob auf diesem Wege die Kraftkosten so niedrig wie bei der nassen Elektrolyse gehalten werden können.

Ashcroft machte den Vorschlag, die in einem Gefäße enthaltene, geschmolzene Bleilegierung als Anode zu schalten und über deren Oberfläche in sehr geringem Abstande eine Metallkathode sehr rasch zu drehen. Das an der Kathode niedergeschlagene Blei sollte durch die Wirkung eines magnetischen Feldes an der Kathode zurückgehalten und vor dem Rücktropfen in das Anodenmetall bewahrt werden. Das magnetische Feld sollte die leitende Kathode in Drehung versetzen. Diese Annahme kann wohl stimmen. Die Wirkung auf das Blei an der Unterseite der Kathode kann aber, wenn praktisch überhaupt eine solche Wirkung eintritt, nicht hinreichen, das Blei zu halten, sondern höchstens darin bestehen, daß sich das Blei horizontal im Kreise, so wie die Kathode selbst, dreht.

Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, eine flachliegende Oberfläche des Anodenmetalles zu erhalten. Dieses wird ebenfalls das Bestreben haben, sich im Kreise zu bewegen, wozu einerseits die Reibung, andererseits vielleicht magnetische Erscheinungen im Zusammenhange mit dem Stromdurchgange beitragen können.

Die Störungen, welche ich bezüglich des Verhaltens der Verunreinigungen vorher erwähnte, werden auch hier auftreten. Sie werden sich sogar noch in erhöhtem Maße bemerkbar machen, als die Verunreinigungen leichter sind als Blei und, wenn das Blei allmählich herausgelöst wird, an der Anodenoberfläche eine schaumartige Schicht bilden werden.

Die Anreicherung der Verunreinigungen ist nicht zu vermeiden und läßt zusammen mit anderen, ernsten Schwierigkeiten, die bei schmelzflüssigen Methoden auftreten, doch die Elektrolyse auf nassem Wege als die beste Lösung erscheinen. Die Kraftkosten pro Tonne Blei betragen bei den heute schon erreichbaren und voraussichtlich mit der Zeit noch mäßiger werdenden Kraftpreisen nur etwa 50 Cents (2,10 Mk.). Da ist also keine wesentliche Ersparnis mehr zu holen.

Eine historische Entwicklung der elektrolytischen Bleiraffination bis zu den Arbeiten des Verfassers ist in dem Buche von Watt und Philip: „Electroplating and Electrorefining" enthalten [1]).

Professor N. S. Keith entwickelte schon 1878 ein Verfahren zur Raffination von Blei. Sein Elektrolyt enthielt 180 g Natriumazetat pro Liter, und waren darin 18,5 bis 22,2 g Bleisulfat gelöst. Die Anoden waren etwa 20 Pfund (rund 9 kg) schwer bei einem Flächenmaße von 15 × 24 Zoll (380 × 610 mm) und $^1/_8$ bis $^3/_{16}$ Zoll (3,2 bis 4,8 mm) Dicke.

Die Anoden waren in Musselinsäcke eingenäht, um den Anodenschlamm zusammenzuhalten, welcher sonst abfallen und sich am Boden des Bades mit den von den Kathoden abfallenden Kristallen von Raffinadblei mischen würde.

In Rome, N. Y., wurde eine Anlage mit 30 Bädern für eine Verarbeitung von 3 Tonnen Blei in 24 Stunden gebaut. Die Bäder waren kreisförmig aus einer betonartigen Mischung gebaut und hatten 6 Fuß (etwa 1,8 m) Durchmesser bei 40 Zoll (rund 1 m) Tiefe. In der Mitte des Bades war ein zentraler Pfeiler von 2 Fuß (609 mm) Durchmesser aufgemauert. Als Kathoden dienten Messingzylinder, welche in Abständen von 2 Zoll (50,8 mm) das ganze Bad ausfüllten. Jedes Bad enthielt 270 Anodenplatten von 6 × 24 Zoll

1) New York und London 1902.

(152×609 mm) je im Gewichte von 8 Pfund (3,6 kg). Als Stromquelle diente eine Edison-Dynamo von 2000 Amp. 10 Volt. Die Anoden hingen an drehbaren Rahmen, welche gleichzeitig Schaber trugen und den Bleiniederschlag von den Kathoden abkratzten. Aus den angegebenen Zahlen rechnet sich eine Stromdichte von 3,2 Amp.-Quadratfuß (etwa 34,5 Amp/qm).

In den Jahren 1897 und 1898 veröffentlichte Tommasi[1]) verschiedene Abhandlungen über seine, ebenfalls mit Bleiazetat als Elektrolyt arbeitende Anordnung zur Bleiraffination. Es sollten kreisrunde Scheiben aus Aluminiumbronze als Kathoden dienen, welche in dem oberen Teile der elektrolytischen Zelle auf einer horizontalen Welle montiert waren. Diese Scheiben sollten eine Umdrehung pro Minute machen und von dem darauf niedergeschlagenen schwammförmigen Blei durch Schaber befreit werden, während das Metall automatisch zu einer Presse befördert wurde. Tommasi rechnet in seinen zwar sehr ausführlichen, aber falschen Aufstellungen mit Raffinationskosten von 8,6 Franken (7 Mk.) bei Dampfkraft und 5,8 Franken (4,70 Mk.) bei Wasserkraft pro 1000 kg. Das beschriebene Verfahren würde aber, selbst wenn alles gut geht, eher 50 bis 70 Franken (40,5 bis 56,7 Mk.) pro Tonne kosten.

L. Glaser[2]) berichtet in leider wenig genauen Beschreibungen über eine Anzahl von Versuchen über elektrolytische Bleifällung aus verschiedenen Elektrolyten. Die Beschreibung beschränkt sich auf die Anwendung von Bleinitrat, eines Gemisches von Bleinitrat mit Natriumnitrat, Bleiazetat, einer mit Bleihydroxyd gesättigten Lösung von Natriumnitrat und einer Lösung von Bleihydroxyd in Ätzkalilauge. Die Lösungen wurden in verschiedener Stärke untersucht, und behauptet der Verfasser, kompakte Bleiniederschläge erhalten zu haben. Soweit es mir möglich war, den Glaserschen Ausführungen zu folgen, habe ich dessen Versuche so genau als möglich wiederholt, konnte aber in keinem Falle einen kompakten Niederschlag von nur halbwegs meßbarer Dicke erhalten.

In einer Arbeit von Foerster und Günther wird das Auftreten von schwammförmigen Niederschlägen bei der Zinkelektrolyse durch die gleichzeitige Fällung von Zinkoxyd neben Zink erklärt. In der gleichen Weise will Glaser die losen Bleiniederschläge durch eine gleichzeitige Fällung von Bleihydroxyd erklären. Diese Erklärung kann der Verfasser nicht als richtig anerkennen. Es kann sich

---

1) Compt. rend. **122**, 1476 (1896); Z. f. Elektroch. **3**, 92, 310, 341.
2) Z. f. Elektroch. **7** [24], 365 bis 369 und [26], 381 bis 386 (1900).

jeder leicht davon überzeugen, daß man bei der Elektrolyse von Bleilösungen, welche freie Säuren, wie Schwefelsäure, Essigsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure usw., enthalten, die Abscheidung von Bleihydroxyd also ausgeschlossen ist, trotzdem lose Niederschläge erhält. Man kann auch, wie der Verfasser später zeigen wird, ohne den Säuregehalt einer geeigneten Lösung zu ändern, sowohl die Ausfällung kompakter als nicht zusammenhängender Niederschläge hervorrufen.

Der nächste Vorschlag über Bleiraffination ist in Patentbeschreibungen enthalten[1]). Verfasser raffinierte etwa eine halbe Tonne Blei in vier Bädern von 10 1/2 Zoll (267 mm) Breite, 16 Zoll (406 mm) Tiefe und 30 Zoll (762 mm) Länge. Diese Bäder enthielten neun Anoden von je 12 Pfund (5,44 kg) Gewicht, 10 1/4 Zoll (260 mm) Breite und 13 1/4 Zoll (337 mm) Dicke. Der Bleigehalt der Lösungen schwankte von 4 bis 20 g Blei und 12 bis 25 g H_2SiF_6 in 100 ccm. Es wurden aber niemals kompakte Niederschläge erhalten. Die Kathoden bestanden aus Eisenblechen. Es wurde versucht, diese durch Eintauchen in geschmolzenes Metall zu verbleien und darauf niederzuschlagen. Bei den ersten Versuchen hatte der Verfasser die Absicht, das Blei von den fertigen Kathoden durch Eintauchen in flüssiges Blei abzuschmelzen und hierauf die Kathoden zu den Bädern zurückgehen zu lassen. Bei späteren Versuchen wurde die Kathode eingefettet und das Blei auf mechanischem Wege abgezogen.

Während des etwa einwöchigen Betriebes, der nur tagsüber aufrecht war, wurden stets nach einigen Stunden die Kathoden herausgenommen und durch Stahlwalzen von etwa 3 Zoll (76 mm) Durchmesser gezogen. Die Bäder wurden mit 120 bis 150 Amp., entsprechend einer Stromdichte von 7 bis 8,8 Amp/Quadratfuß (75 bis 95 Amp/qm) betrieben. Die Zellenspannung betrug 0,175 Volt. Die Bleche kamen von den Walzen als kompakte Niederschläge und mit glatter Oberfläche. Dabei wurde eine nicht unbeträchtliche Menge an Elektrolyt herausgepreßt, die zum Teil verloren ging. Das Ganze war mit den von Hand betriebenen Vorrichtungen eine recht unangenehme Arbeit. Eine Probe des Niederschlages, welche vollständig fest schien, hatte ein spezifisches Gewicht von nur 10,28, während dasjenige des reinen Bleies 11,36 bis 11,40 beträgt. Daraus errechnet sich für den in den Poren zurückbleibenden Elektrolyten

---

1) A. G. Betts, Amerik. Pat. 679357 vom 30. Juli 1901 und 679824 vom 6. August 1901.

ein Verlust von 0,3 Kubikfuß (etwa 8,5 Liter) pro Tonne Raffinadblei, also ein ganz beträchtlicher Posten.

Aus den früher erwähnten Patenten kann man ersehen, daß der Verfasser ursprünglich dachte, die Bäder auf jeder Seite mit einem Geleise zu versehen, über welches eine Spezialvorrichtung gehen sollte, welche der Reihe nach automatisch über jeder Kathode halten, diese durch ein Walzenpaar ziehen und wieder an Ort und Stelle bringen sollte.

Tabelle 3.

Analysen von Rohblei und Raffinad.

Prozente	Rohblei		Raffinad		Schlamm
	I	II	I	II	I
Ag	0,50	1,10	0,0003	0,0010	36,4
Cu	0,31	0,75	0,0007	0,0027	25,1
Sb	0,43	0,6832	0,0019	keines	29,5
Pb	98,76	95,3056	99,9971	99,9861	9,0
Bi		1,22		0,0037	
As		0,936		0,0025	
Au		0,0052		keines	
Fe				0,0022	
Zn				0,0018	

Der Gedanke, die Bäderreihen an den Seiten mit Geleisen zu versehen, um auf diesen Wagen zum Ein- und Ausheben der Elektroden und zum Entfernen des Schlammes laufen zu lassen, dürfte übrigens auch bei sonstigen Raffinerien mit Vorteil zur Anwendung kommen.

Vom Standpunkte der Metallraffineure hat jedenfalls die Gewinnung einer losen Masse von getrennten Bleikristallen, wie man sie früher unfehlbar bei der Elektrolyse von Bleilösungen erhielt, ihre großen Bedenken. Nachdem der Verfasser noch eine ganze Reihe von Arbeiten durchgeführt hatte, um das Blei auf mechanischem Wege kompakt zu machen, gelang es ihm, einige Stoffe zu finden, welche in bestimmten Lösungen, wie kieselfluorwasserstoffsauren Salzen, die Herstellung kompakter Niederschläge verursachten, trotzdem diese Zusätze in essigsaurer Lösung keinen verwertbaren Einfluß zeigten. Solche Zusätze waren in erster Linie Gelatine und Pyrogallol. Da die Gelatine der billigste dieser Zusätze ist, wurde sie in der Praxis ausschließlich angewendet. Saligenin und Resorzin wirken ebenfalls verbessernd auf die Qualität des Niederschlages, jedoch nicht in dem Maße, wie die beiden oben erwähnten Zusätze. Die Versuche waren nicht auf organische Zusätze allein beschränkt, doch haben sich nur solche als verwendbar erwiesen. Setzt man

einer kieselfluorwasserstoffsauren Lösung geringe Mengen von Gelatine, z. B. einen Teil auf 5000 Teile oder weniger, zu, so scheidet sich das Blei als kompakter, glatter Niederschlag ab und zeigt das gleiche spezifische Gewicht (11,3 bis 11,4) wie geschmolzenes Blei.

Es ist für dieses Verhalten der Gelatine und der anderen Zusätze nicht leicht, eine Begründung anzugeben. Der Verfasser ist schon damit zufrieden, einen Schritt zur vollständigen Erklärung der Erscheinung in der Erkenntnis gemacht zu haben, daß die Härte und Zugfestigkeit des unter Gelatinezusatz hergestellten Bleies sich ändert.

Die Hauptgründe für diese Meinung des Verfassers [1]) sind die folgenden:

1. Kompaktes Elektrolytblei ist selbst bei gleicher Reinheit um ein Mehrfaches fester als gewöhnliches Blei.

2. Je größer die Oberflächenspannung an einem elektrolytischen Niederschlage ist, desto mehr zeigt sich das Bestreben, die neu zu fällenden Flächen glatt zu bilden [2]).

3. Fällt man Blei aus Lösungen, in denen seine Oberflächenspannung nach dem Eintauchen größer werden muß, z. B. Pyridinlösungen, so ist der Niederschlag glatter [3]).

4. Festere Metalle, welche auch sonst für eine elektrolytische Fällung geeignet sind, geben die glattesten Niederschläge. Weniger feste Metalle geben lose, kristallinische Gewächse.

In welcher Weise die Gelatine oder sonstige ähnliche Zusätze dahin wirken, die Festigkeit an der Oberfläche des Kathodenniederschlages zu erhöhen, ist noch nicht endgültig festgestellt worden.

Es ist jedenfalls eine interessante Tatsache, daß der Zusatz von Gelatine oder Pyrogallol zu essigsauren oder ähnlichen Lösungen die Fällung eines kompakten Niederschlages nicht bewirkt, dieser vielmehr nur in Lösungen starker Säuren, wie Kiesel- und Borfluorwasserstoffsäure erhalten wird.

Snowdon behauptet, aus Azetatlösung unter Anwendung schnell drehender Kathoden kompaktes Blei erhalten zu haben, doch gibt er das spezifische Gewicht des Niederschlages nicht an [4]).

Verfasser kann es nicht richtig finden, daß Bleiniederschläge als kompakt, homogen usw. bezeichnet werden, ohne daß irgend welche bestimmten Angaben über mechanische Festigkeit, spezifisches

---

1) Betts, Trans. Americ. Electrochem. Soc. **8**, 83 (1905).
2) Ebendas., 85 (1905).
3) Kahlenberg, ebendas. **6**, 40 (1904).
4) Ebendas. **9**, 221 (1906).

Gewicht usw. vorliegen. Jedenfalls ist eine bestimmte Vergleichsbasis erforderlich, um zu wissen, wie „kompakt" ein Niederschlag ist. Ebenso sollte immer die Stärke der erzielten Niederschläge angegeben werden. Manche Niederschläge von geringer Dicke haben aus diesem Grunde noch ein glattes und festes Ansehen, und kann man ihre wahre lose Struktur erst erkennen, wenn man sie zu größerer Stärke ausfällt.

Fällt man das Blei aus Lösungen, die kieselfluorwasserstoffsaures Blei neben freier Kieselfluorwasserstoffsäure und 0,1 % Gelatine bei fünf und mehr Prozenten Blei enthalten, so erhält man glatte und feste Niederschläge. Aus diesen herausgeschnittene dicke Stücke haben ein spezifisches Gewicht von 11,35 bis 11,40. Die daraus umgeschmolzenen und gegossenen Proben zeigen in den meisten Fällen annähernd, in einzelnen Fällen genau das gleiche spezifische Gewicht. Nimmt man einen höheren Bleigehalt, z. B. 7 bis 8 %, und die industriell angewandte Stromdichte von 15 Amp/Quadratfuß (rund 160 Amp/qm), so kann man die Kathoden sehr stark ausfällen, und haben sie eine glattere Oberfläche. Bei dem hohen elektrochemischen Äquivalent des Bleies wird wahrscheinlich die Lösung in der Nähe der Kathode schon bei einem Bleigehalte von 5 % sehr rasch verarmen, und geht man mit dem Bleigehalte unter 4 %, so erhält man einen schwarzen, schleimigen Niederschlag.

Der Zusatz der Gelatine beeinträchtigt die Stromausbeute nicht, und hat der Verfasser darüber schon vor einigen Jahren den nachstehenden Versuch durchgeführt, bei welchem zwei in Serie geschaltete Lösungen, von denen nur die eine mit Gelatine versetzt war, elektrolysiert wurden.

Tabelle 4.

Versuch Nummer	Ohne Gelatine		Mit Gelatine	
	Gefällt Kathode Gramm	Gelöst Anode Gramm	Gefällt Kathode Gramm	Gelöst Anode Gramm
1	4,06	4,06	4,04	4,06
2	24,70	24,89	24,72	24,90

Die Elektroden waren derart angeordnet, daß man ihr Gewicht feststellen konnte, ohne sie aus dem Elektrolyten herauszuheben. Es sollte dadurch eine Oxydation des schwammigen Niederschlages aus der gelatinefreien Lösung durch den Luftsauerstoff vermieden werden.

Über die durch den Strom transportierten Bleimengen wurden ausführliche Untersuchungen durchgeführt[1]).

---

1) Betts und Kern, Trans. Americ. Electrochem. Soc. 4, 67 (1904).

Bei den vollkommensten, bisher angewandten Versuchsbedingungen für die elektrolytische Bleifällung wurde das elektrochemische Äquivalent zu 103,43, entsprechend einem Atomgewicht von 206,86 gefunden. Das elektrochemische Äquivalent pro Amperestunde beträgt also 3,857 g[1]).

Wir benötigen für die elektrolytische Bleiraffination eine Lösung von möglichst hoher, auf ökonomische Weise noch erzielbarer Leitfähigkeit. Die Lösung muß also mindestens einige Prozente Blei in der bezüglichen Verbindungsform enthalten, ohne daß sie dadurch schon mit dem Bleisalz gesättigt ist. Diese beiden Erfordernisse, hohe elektrische Leitfähigkeit und gute Löslichkeit ihrer Bleisalze, vereinigen eine ganze Reihe von Säuren. Von diesen seien hervorgehoben: Kieselfluorwasserstoffsäure, Borfluorwasserstoffsäure, Dithionsäure, einige organische Schwefelsäuren der Fettsäurereihe, z. B. Äthylschwefelsäure, ferner Phenolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure.

Die Tabelle 5 enthält als Vergleich gegenüber den essigsauren Elektrolyten von Keith und Tommasi Angaben über die Leitfähigkeit dieser Säuren.

Tabelle 5.

In 100 ccm Lösung	Säure	Temperatur	Approximativer Widerstand	
			pro Kubikzoll	pro Kubikdezimeter
		Grad C.	Ω	Ω
7,7 % $Pb(C_2H_3O_2)_2$	Essigsäure	19,6	75	29,5
14,5 % $Pb(C_2H_3O_2)_2$ [2])	„	19,4	58	22,8
5 g Pb, 7 g BF_4	Borfluorwasserstoffsäure	25	4	1,6
5 g Pb, 15,7 g $C_6H_5SO_3$	Benzolsulfonsäure	25	2,7	1,06
5 g Pb, 12,5 g $C_2H_5SO_4$	Äthylschwefelsäure	25	3,6	1,42
5 g Pb, 9,5 g $C_2H_3O_2$	Essigsäure	25	84	33,1
15,7 g Pb, 2,4 g K und 21,4 g $C_2H_3O_2$	„	26	22	8,7

Bezüglich der Kosten des Elektrolyten ist man auf Kieselfluorwasserstoffsäure angewiesen, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß man vielleicht mit Dithionsäure noch zu günstigeren Resultaten kommt.

Einzelne Autoren neigen anscheinend in jüngster Zeit der Ansicht zu, daß der Kieselfluorwasserstoffsäure besondere Eigenschaften zukämen, welche ihr bezüglich Herstellung fester Bleiniederschläge eine Überlegenheit gegenüber anderen Säuren verschaffen.

---

1) F. W. Clarke, Trans. Americ. Chem. Soc. 28, 307 (1906).
2) Neuburger, Kalender für Elektrochemiker 1903.

So beschreibt Senn[1]) Versuche über Raffination von Kadmium, die sehr gute Resultate ergaben. H. Mennicke[2]) verwendete die gleiche Säure mit guten Resultaten bei der Zinnraffination. Die oben ausgesprochene Ansicht ist aber voraussichtlich unzutreffend. Die Verwendbarkeit einer Säure hängt viel mehr von ihrer Stärke und der Löslichkeit ihrer Salze als von anderen Faktoren ab.

Senn und Mennicke würden wahrscheinlich auch mit anderen, nicht oxydierenden Säuren von gleicher Stärke, und welche ebenso leicht lösliche Kadmium- und Zinnsalze bilden, gleich gute Resultate erhalten haben.

Über diesen Gegenstand verdanken wir Ostwald[3]) wertvolle Angaben, die nachstehend wörtlich angeführt seien:

„Für diese Annahme (daß die Stärke einer Säure in einem bestimmten und bestimmbaren Verhältnis zu deren Dissoziation steht) spricht zunächst schon die von Hittorf betonte Tatsache, daß die Reaktionsfähigkeit und die elektrolytische Leitfähigkeit den Stoffen immer gleichzeitig eigen ist. Es spricht ferner dafür, daß der Vorgang der elektrolytischen Leitung ebenso wie der des chemischen Umsatzes daran gebunden ist, daß die Molekeln, welche hierbei in Betracht kommen, in Teilmolekeln zerfallen; ohne solchen Zerfall kann weder eine neue Anordnung der Teile, wie bei der chemischen Reaktion, noch ein Transport der an die Ionen gebundenen Elektrizität, wie bei der Leitung, stattfinden.

Was aber am allereindringlichsten und überzeugendsten für die Richtigkeit der Annahme spricht, ist die numerische Übereinstimmung der Zahlenwerte für die Reaktionsfähigkeit einerseits, die elektrische Leitfähigkeit andererseits. Die auf den Seiten 357 und 359 mitgeteilten Zahlen für die Geschwindigkeit der Katalyse des Methylazetats und der Inversion des Rohrzuckers stimmen so vollständig mit denen der relativen elektrischen Leitfähigkeit überein, daß an einem engsten Zusammenhange beider Zahlenreihen nicht gezweifelt werden kann.

In der Tabelle 6 sind unter I die elektrischen Leitfähigkeiten normaler Lösungen der Säuren, unter II die Geschwindigkeitskoeffizienten der Katalyse des Methylazetats, unter III die der Inversion des Rohrzuckers verzeichnet.“

---

1) Z. f. Elektroch. **12**, 229 bis 245 (1905).

2) Ebendas., 112, 136, 161, 180.

3) W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. Leipzig 1890, 364.

Tabelle 6.

Säure	Formel	I	II	III
1. Salzsäure	HCl	100	100	100
2. Bromwasserstoff	HBr	100,1	98	111
3. Salpetersäure	HNO_3	99,6	91	100
4. Äthylsulfonsäure	$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OH$	79,9	98	91
5. Isäthionsäure	$C_2H_4OH \cdot SO_2OH$	77,8	92	92
6. Benzolsulfonsäure	$C_6H_5 \cdot SO_2OH$	74,8	99	104
7. Schwefelsäure	H_2SO_4	65,1	73,9	73,2
8. Ameisensäure	$HCOOH$	1,68	1,31	1,53
9. Essigsäure	$CH_3 \cdot COOH$	1,424	0,345	0,400
10. Monochloressigsäure	$CH_2Cl \cdot COOH$	4,90	4,30	4,84
11. Dichloressigsäure	$CHCl_2 \cdot COOH$	25,3	23,0	27,1
12. Trichloressigsäure	$CCl_3 \cdot COOH$	62,3	68,2	75,4
13. Glykolsäure	$CH_2OH \cdot COOH$	1,34	—	1,31
14. Methylglykolsäure	$CH_2OCH_3 \cdot COOH$	1,76	—	1,82
15. Äthylglykolsäure	$CH_2 \cdot OC_2H_5 \cdot COOH$	1,30	—	1,37
16. Diglykolsäure	$O(CH_2 \cdot COOH)_2$	2,58	—	2,67
17. Propionsäure	$C_2H_5 \cdot COOH$	0,325	4,304	—
18. Milchsäure	$C_2H_4OH \cdot COOH$	1,04	0,90	1,07
19. β-Oxypropionsäure	$C_2H_4OH \cdot COOH$	0,606	—	0,80
20. Glyzerinsäure	$C_2H_3(OH)_2 \cdot COOH$	1,57	—	1,72
21. Brenztraubensäure	$C_2H_3O \cdot COOH$	5,60	6,70	6,49
22. Buttersäure	$C_3H_7 \cdot COOH$	0,316	0,300	—
23. Isobuttersäure	$C_3H_7 \cdot COOH$	0,311	0,268	0,335
24. Oxyisobuttersäure	$C_3H_6OH \cdot COOH$	1,24	0,92	1,06
25. Oxalsäure	$(COOH)_2$	19,7	17,6	18,6
26. Malonsäure	$CH_2(COOH)_2$	3,10	2,87	3,08
27. Bernsteinsäure	$C_2H_4(COOH)_2$	0,581	0,50	0,55
28. Apfelsäure	$C_2H_3OH(COOH)_2$	1,34	1,18	1,27
29. Weinsäure	$C_2H_2(OH)_2COOH)_2$	2,28	2,30	—
30. Traubensäure	$C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$	2,63	2,30	—
31. Brenzweinsäure	$C_3H_6(COOH)_2$	1,08	—	1,07
32. Zitronensäure	$C_3H_4(OH) \cdot (COOH)_3$	1,66	1,63	1,73
33. Phosphorsäure	$PO(OH)_3$	7,27	—	6,21
34. Arsensäure	$AsO(OH)_3$	5,38	—	4,81

Von speziellem Interesse für uns ist die Stärke der Kieselfluorwasserstoffsäure, Fluorborwasserstoffsäure und Dithionsäure, sowie einiger sonstiger, in der Tabelle 6 enthaltenen Säuren.

Für diese Säuren machte Sherry Bestimmungen über deren Stärke nach der von Ostwald auf Seite 352 des angeführten Werkes angegebenen Methylazetatmethode. Zur Kontrolle wurden die Versuche auch auf HCl und H_2SO_4 ausgedehnt. Die erzielten Resultate können nicht direkt in die Ostwaldsche Tabelle eingesetzt werden, da die Versuche bei verschiedener Temperatur und mit abgeänderten Mengen von Methylazetat durchgeführt wurden.

Sherry verwendete die nachstehenden Lösungen: n. H_2SiF_6, also mit 7,2 g H_2SiF_6 in 100 ccm; n. $H_2S_2O_6$ mit 8,3 g in 100 ccm; n. H_2SO_4 mit 4,9 g in 100 ccm; n. HCl mit 3,65 g pro 100 ccm. Infolge eines Irrtums wurde eine $1^3/_4$ n. an Stelle von Normal-Bor-

fluorwasserstoffsäure (8,8 g BHF_4 in 100 ccm) verwendet, und der einzige Vergleichsversuch wurde mit $1^2/_3$ n. HCl gemacht.

Die Zahlen der Tabelle 7 geben die in 90 Minuten freiwerdende Menge Essigsäure an und sind nahezu proportional der Stärke der untersuchten Säuren.

Tabelle 7.

Versuch	Bei etwa 26° C.				26,5 bis 27° C.	
	n. H_2SO_4	n. H_2SiF_6	n. HCl	n. $H_2S_2O_6$	$1^2/_3$ n. HCl	$1^3/_4$ n. BHF_4
a)	0,2330	0,2540	0,4106	0,4223	0,5541	0,5450
b)	0,2387	0,2578	0,4116	0,4169	0,5568	0,5391

Setzt man den Wert für n. $HCl = 100$, so erhält man die in der Tabelle 8 angeführten Verhältniszahlen.

Tabelle 8.

1. Chlorwasserstoffsäure	HCl	100
2. Dithionsäure	$H_2S_2O_6$	102
3. Borfluorwasserstoffsäure	BHF_4	95
4. Kieselfluorwasserstoffsäure	H_2SiF_6	62
5. Schwefelsäure	H_2SO_4	57
6. Essigsäure	HCH_3CO_2	0,345
7. Äthylschwefelsäure	$C_2H_5SO_4H$	74
8. Benzolsulfonsäure	$C_6H_5SO_3H$	74

An anderer Stelle des schon mehrfach angeführten Buches gibt Ostwald die Stärke der Benzolsulfonsäure und der Äthylschwefelsäure, nach der Methylazetatmethode bestimmt, praktisch gleich 100 an. Die Zahlen in der Tabelle 8 gelten für Bestimmungen unter Zugrundelegung der elektrischen Leitfähigkeit. Verfasser glaubt nicht, daß die Methylazetatmethode für Säuren mit organischem Reste zuverlässig ist. Solche Säuren müssen selbst in Lösungen natürlich ein stärkeres Lösungsvermögen für organische Substanzen, wie Methylazetat haben. Es widersprechen also derartige Bestimmungen nicht den auf Grund der Leitfähigkeit gemachten.

Bei kürzlich vorgenommenen Versuchen wurden aus den angeführten starken Säuren Bleibäder mit 4 g Blei und darüber in 100 ccm neben freier Säure hergestellt. Sie gaben Bleiniederschläge von verschiedenen, charakteristischen Eigenschaften. Doch waren alle kristallinisch und lose und wegen zu geringer Festigkeit und der auftretenden Kurzschlüsse für praktische Zwecke unverwendbar. Alle in der nachstehenden Aufstellung enthaltenen Elektrolyte und noch viele andere haben ohne Ausnahme nicht zusammenhängende Niederschläge ergeben:

Ein Teil solcher für die Bleifällung verwendeter Elektrolyte ist in Tabelle 9 enthalten. Die Zahlen beziehen sich auf Gramme im Liter.

Tabelle 9.

Bleinitrat	400 g	—	—	—	—
„	60 „	Natriumnitrat . .	33 g	Salpetersäure .	6 g
„	250 „	„ . .	35 „	„ .	6 „
„	350 „	„ . .	35 „	„ .	6 „
„	33 „	„ . .	33 „	„ .	6 „
„	33 „	„ . .	100 „	„ .	6 „
„	100 „	„ . .	400 „	„ .	6 „
Bleiazetat	530 „	Ammoniumazetat .	117 „	Essigsäure . .	33 „
Natriumnitrat, gesättigt mit Bleihydrat	400 „	—	—	—	—
Ätzkali, desgl. . .	5,6 g	—	—	—	—
Ätznatron, desgl. .	448 g	—	—	—	—
Blei	50 „	BF_4	87 g	—	—
„	50 „	Benzolsulfonsäure (Radikal) . . .	157 „	—	—
„	50 „	Äthylschwefelsäure (Radikal) .	125 „	—	—
Ameisensaures Blei	27 „	Ameisensäure . .	46 „	—	—
Bleiazetat	60 „	Essigsäure . . .	60 „	—	—
„	32,5 g	„ . . .	60 „	Kaliumazetat .	60 g
Milchsaures Blei .	186 g	Milchsäure . . .	93 „	—	—
„ „ . .	186 „	„ . . .	186 „	—	—

Durch Zusatz von Gelatine zu den Bleilösungen starker Säuren (Kieselfluorwasserstoffsäure, Fluorborwasserstoffsäure, Dithionsäure, organische Schwefelsäuren und Sulfonsäuren) erhält man kompakte Bleiniederschläge. Die besten Niederschläge erhielt der Verfasser mit Kiesel- und Borfluorwasserstoffsäure. Bei einer Lösung, die zufällig gerade den richtigen Bedingungen entsprach, wurden auch mit Dithionsäure günstige Resultate erzielt. Benzolsulfonsäure gibt die rauhesten Niederschläge und ist am unangenehmsten beim Gebrauche. Das Bleisalz ist nicht sehr löslich.

Eine Anzahl der erhaltenen Niederschläge wurde in dicken Stücken von Zeit zu Zeit auf ihr spezifisches Gewicht untersucht. Es wurden nachstehende Zahlen erhalten.

Tabelle 10.

Kieselfluorwasserstoffsaures Blei . . .	11,29	11,35	11,36
Benzolsulfonsaures Blei	11,35	11,37	
Äthylschwefelsaures Blei	11,27	11,31	
Borfluorwasserstoffsaures Blei	11,39		
Dithionsaures Blei	11,20		
Phenolsulfonsaures Blei	11,35		

Phenolsulfonsäure gibt ebenso wie Benzoldisulfonsäure und Phenoldisulfonsäure ausgezeichnete Bleiniederschläge. Alle anderen

organischen Sulfonsäuren, welche der Verfasser in seine Versuche einbezog, so z. B. Toluol- und Naphtholsulfonsäuren, hatten zu wenig lösliche Bleisalze. Methyl- und Amylschwefelsäure sind praktisch der Äthylschwefelsäure gleichwertig. Aus $C_2 H_4 Br_2$ und Ammoniak nach der Streckerschen Reaktion hergestellte Äthandisulfonsäure ergab ein zu wenig lösliches Bleisalz. $CO Cl_2$ und Sulfitlösung ergaben nicht die zu erwartende Methylendisulfonsäure. Kalziumkarbid und konzentrierte Schwefelsäure gibt eine Reihe von Sulfonsäuren, doch hatte der Verfasser nicht Gelegenheit, diese Reaktion eingehender zu untersuchen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß man bei der Verwendung von steuerfreiem Alkohole die Äthylschwefelsäure mit ökonomischen Vorteilen anwenden kann. Die Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure verläuft in nachstehender Weise:



$$C_2 H_5 \cdot OH + H_2 SO_4 = C_2 H_5 \cdot SO_4 H + H_2 O$$

und liefert eine verhältnismäßig billige Säure für die Bleiraffination. Äthylschwefelsäure zersetzt sich übrigens in konzentrierterer Lösung wieder in Alkohol und Schwefelsäure. Der Verfasser untersuchte die Schnelligkeit, mit welcher sich eine Lösung mit 10 g Blei und 8,8 g freier $C_2 H_5 \cdot SO_4 H$ in 100 ccm zersetzt. Diese Lösung setzt bei etwa 25 ^{0} C. täglich rund 0,03 g Bleisulfat ab. Dies entspricht etwa 2,1 Pfund (0,95 kg) zersetzter $C_2 H_5 SO_4 H$ pro Tonne raffinierten Bleies. Zur Herstellung von 2,1 Pfund (0,95 kg) der Säure benötigt man rund 1 Pfund (0,454 kg) Alkohol und 2 Pfund (0,908 kg) rauchende Schwefelsäure mit 30 $^0/_0$ SO_3. Der erforderliche Alkohol würde etwa 4 Cent (16,8 Pfg.), die Schwefelsäure 2,5 Cent (10,5 Pfg.) kosten. Man würde also an diesen Materialien 6,5 Cent (27,3 Pfg.) bis, sagen wir 10 Cent (42 Pfg.) pro Tonne Blei verausgaben müssen. Die untersuchte Lösung war ziemlich schwach und die Temperatur etwas niedrig. Verfasser ist daher der Ansicht, daß bei Lösungen, wie sie für industriellen Betrieb erforderlich wären, die Zersetzung wohl mindestens dreimal schneller vor sich gehen dürfte. Der Widerstand eines Elektrolyten aus äthylschwefelsaurem Blei und freier Äthylschwefelsäure (10 g Blei und 8,8 g $C_2 H_5 SO_4 H$ in 100 ccm) betrug bei 27 ^{0} C. 2,6 Ohm/Kubikzoll (rund 1 Ω/cdcm), während die normale kieselfluorwasserstoffsaure Lösung einen Widerstand von rund 1,4 Ohm/Kubikzoll (0,55 Ohm/cdcm) hat.

Lösungen von phenolsulfonsaurem Blei geben bezüglich Leitfähigkeit sowie Festigkeit der Niederschläge ausgezeichnete Resultate. Die Lösung scheint jedoch unbeständig zu sein und setzt allmählich einen kristallinischen Niederschlag ab. Die Sulfonierung des Phenols

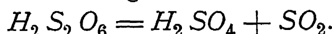
geht leicht vor sich und mit guten Ausbeuten. 20 g Phenol wurden während einer Stunde und mit wechselnden Mengen H_2SO_4 auf 180 ⁰ C. erhitzt. Bei 25 g H_2SO_4 zeigte eine Titration mit Natriumkarbonat einen nahezu quantitativen Verlauf der Reaktion. Bei größeren Mengen Schwefelsäure erhält man ziemlich viel Disulfonsäure. Bei 40 g Schwefelsäure auf 20 g Phenol waren etwa 30 % der Monosulfosäure in die Disulfosäure übergeführt.

Eine Lösung von 75 % der Monosulfosäure und 25 % der Disulfosäure mit 30 g Blei in 100 ccm, also von der Zusammensetzung: 30 g Blei, 28,4 g $C_6H_5 \cdot SO_3'$ und 15,2 g $C_6H_4(SO_3)_2''$ in 100 ccm hatte einen Widerstand von 2,04 Ohm/Kubikzoll (0,8 Ohm/cdcm).

Die Lösung war nahezu neutral und hätte zweifellos bei Gegenwart von mehr freier Säure einen geringeren Widerstand gehabt. Die Kosten für reines Phenol sind aber verhältnismäßig hoch, während sich bei Verwendung von rohem Phenol oder Kresol ziemliche Schwierigkeiten in der Herstellung einer geeigneten Lösung zeigen. Die Versuche wurden daher aufgegeben, trotzdem sie zu Beginn Erfolg zu versprechen schienen.

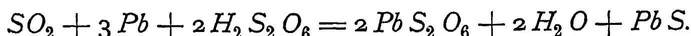
Benzolsulfonsaures Blei ist verhältnismäßig wenig löslich und der daraus erhaltene Niederschlag ist minderwertig. Es ist auch schwieriger, bei der Herstellung der Benzolsulfonsäure gute Ausbeuten zu erhalten.

Mit der Verwendung von dithionsauren Elektrolyten wurde eine Unzahl von Versuchen durchgeführt und wurde auch bei einer Gelegenheit ein sehr guter Niederschlag erhalten. Die höhere Leitfähigkeit der Dithionsäure, sowie der Umstand, daß man zu deren Herstellung nur SO_2 benötigt, welche viele Werke in Menge zur Verfügung und übrig haben, müssen die Verwendung eines solchen Elektrolyten nahelegen. Die Säure zersetzt sich übrigens in konzentrierten oder heißen Lösungen nach der Gleichung:



$$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2.$$

Beide Reaktionsprodukte sind unangenehm. Die Schwefelsäure fällt Bleisulfat in den Schlamm. Noch mehr ins Gewicht fällt aber, daß SO_2 an der Kathode unter Bildung von Schwefelblei reduziert wird



$$SO_2 + 3\,Pb + 2\,H_2S_2O_6 = 2\,PbS_2O_6 + 2\,H_2O + PbS.$$

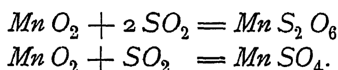
Bei halbwegs größeren Mengen von Schwefelblei wird dadurch der Niederschlag an der Kathode verdorben. Daß mit dem Verfahren einmal ein guter Niederschlag erhalten wurde, ist wohl darauf zurückzuführen, daß der ganz frisch aus kristallisiertem dithionsaurem

Blei, Wasser und, behufs Fällung eines Teiles des Bleies, mit verdünnter Schwefelsäure hergestellte Elektolyt nur etwas freie Dithionsäure und keine SO_2 enthielt.

Der Verfasser setzte die Versuche mit anderen Lösungen noch mehrere Wochen fort, doch waren die Niederschläge immer unbefriedigend. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die in Rede stehenden Elektrolyte bei richtiger Anwendung noch ganz vorzügliche Niederschläge geben können[1]).

Die Zersetzungsgeschwindigkeit dieser Art Lösungen ist eine ziemlich geringe. Eine Lösung mit 6,6 g *Pb* und 5,75 g freier $H_2 S_2 O_6$ oder in Summe 10,75 g $S_2 O_6$ in 100 ccm hat bei 26,5 ⁰ C. einen Widerstand von 1,92 Ohm/Kubikzoll (0,76 Ohm/cdcm). Eine im Säuregehalt entsprechende kieselfluorwasserstoffsaure Lösung hat einen Widerstand von 2,6 bis 2,7 Ohm/Kubikzoll (rund 1 Ohm/cdcm). Die dithionsaure Lösung würde in der angegebenen Konzentration etwa 80 Wochen bis zur vollständigen Zersetzung der $S_2 O_6$ brauchen. Für jede Tonne gefällten Bleies würden 1,75 bis 2,2 Pfund (0,8 bis 1 kg) $H_2 S_2 O_6$ zersetzt werden. Eine andere Lösung mit 7,5 g Blei und 14,4 g $S_2 O_6$ in 100 ccm wurde $5^1/_2$ Monate beobachtet und hätte auf Grund der erhaltenen Zahlen die vollständige Zersetzung 36 Jahre gedauert. Die Leitfähigkeit einer Lösung mit 7,5 g Blei und 12,6 g $S_2 O_6''$ in 100 ccm war bei 21,5 ⁰ C. 1,75 Ohm/Kubikzoll (0,69 Ohm/cdcm).

Die Herstellung der von uns verwendeten Dithionsäure wurde nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt. In beiden Fällen wurde $Mn O_2$ mittels eines Stromes von SO_2 in Wasser in Lösung gebracht. Es treten hierbei die nachstehenden zwei Reaktionen auf, von denen nur die erste dem Zwecke dienlich ist:



$$Mn O_2 + 2 SO_2 = Mn S_2 O_6$$
$$Mn O_2 + SO_2 = Mn SO_4.$$

Zur Begünstigung der Reaktion im Sinne der ersten Gleichung ist niedere Temperatur, etwa 10 ⁰ C., und die kontinuierliche Anwesenheit eines Überschusses von SO_2 erforderlich. Unter solchen günstigen Umständen erhielt der Verfasser 86 % Ausbeute des gelösten Mangans als Dithionat und nur 14 % als Sulfat. Es entspricht dies 93 % Ausbeute auf SO_2 gerechnet. In einem anderen Falle war die Ausbeute an Schwefel 81,6 % und an gelöstem

1) Seit Verfassung obiger Zeilen haben die weiteren Versuche noch immer keine auch im Dauerbetriebe konstanten, günstigen Resultate ergeben.

Mangan 63,3 %. Die Reaktion zwischen Braunstein und $H_2 SO_3$ geht rasch vor sich.

Das Mangansalz wurde zu Anfang mit Bleisuperoxyd umgesetzt:



$$Mn S_2 O_6 + Pb O_2 = Mn O_2 + Pb S_2 O_6.$$

Es zeigte sich jedoch bald, daß diese Reaktion zwar bei Anwesenheit von Sulfaten glatt verläuft, sonst aber schlechte Ausbeuten gibt. Demgemäß wurde zunächst die SO_4 durch Zusatz von aus einem früheren Niederschlage stammendem dithionsauren Blei ausgefällt. Es war beabsichtigt, das ausgefällte Mangandioxyd immer wieder zu verwenden, doch gab das gefällte Dioxyd bei weitem keine so guten Ausbeuten wie natürlicher Braunstein.

Außerdem zeigte sich, daß nur gewisse Sorten von Bleisuperoxyd mit der Lösung gut reagieren. Durch Erhitzen von Bleiazetat mit Kalziumhypochlorit gefälltes Bleisuperoxyd ergab sehr gute Resultate, doch wären die Kosten für eine Durchführung in der Praxis zu hoch gewesen. Es wurde daher vom Verfasser die nachstehende, elektrolytische Methode ausgearbeitet:

Bei der Elektrolyse einer gewöhnlichen Kochsalzlösung mit Bleianoden und Kohlenkathoden fällt Bleihydrat aus, insbesondere wenn die Lösung etwas angewärmt wird. Elektrolysiert man dann diese Lösung samt dem Niederschlage mit Kohlenanoden und Bleikathoden, so bildet sich Natriumhypochlorit, welches das Bleihydrat zu Superoxyd umsetzt. Ursprünglich war beabsichtigt, lediglich von Zeit zu Zeit die Pole zu wechseln. Es zeigten sich aber Schwierigkeiten, indem die Bleianode immer einen Überzug hatte, der beim Polwechsel zu schwammigem Blei reduziert wurde und dadurch Energieverluste ergab. Diese Schwierigkeit wurde dadurch überwunden, daß an verschiedenen Stellen des elektrolytischen Bades zwei Sätze Elektroden eingebaut wurden. Wenn sich da auch an der einen Anode der Überzug bildete, so wurde doch von Kern beobachtet, daß dieser Überzug abfiel, wenn man für kurze Zeit den Strom periodisch ganz unterbrach. Wir erhielten dadurch ein praktisch verwendbares Verfahren für die Herstellung von gefälltem Bleisuperoxyd aus Bleianoden auf elektrolytischem Wege. Das erzielte Superoxyd war vollständig frei von $Pb(OH)_2$, wenn das Verhältnis zwischen den beiden Elektrodensätzen so gewählt wurde, daß immer ein Überschuß von $NaOCl$ vorhanden war.

Ein anderer Weg für die Herstellung der Dithionsäure bestand in der Behandlung der dithionsauren und schwefelsauren Manganlösung mit gelöschtem Kalke. Man erhält dadurch das Kalziumsalz, während das Mangan in den Niederschlag geht. Dieser könnte

vielleicht mit Vorteil an Stelle von natürlichem MnO_2 bei der Herstellung von Spiegeleisen oder Ferromangan dienen, so daß das Mangan bezahlt würde. Das Kalziumsalz wäre durch Schwefelsäure in Gips und Dithionsäure zu zersetzen. Die Versuche über dieses Verfahren, die im Laboratorium des Verfassers durchgeführt wurden, geben noch kein abschließendes Urteil.

Borfluorwasserstoffsäure ist ein etwas besserer Leiter als Kieselfluorwasserstoffsäure, wenn man für den Vergleich das gleiche Neutralisationsvermögen der beiden Säuren zugrunde legt. Das Verhältnis ist für schwache Lösungen etwa 3 : 2, doch nimmt der Unterschied bei stärkeren Lösungen ab. Die erforderliche Menge HF für die Erzielung eines gleichen Säuregrades verhält sich wie 80 : 61. Bei gleichen Fluormengen und schwachen Lösungen kann man bei der Borfluorwasserstoffsäure etwas höhere Leitfähigkeit als bei der Kieselfluorwasserstoffsäure erzielen.

Für die verhältnismäßig konzentriertere Säure, die man aus praktischen Gründen verwenden muß, hat die Kieselfluorwasserstoffsäure sowohl bezüglich der benötigten Mengen HF, als bezüglich der Kosten der Kieselsäure einen Vorsprung vor der Borfluorwasserstoffsäure. Eine Lösung mit 5 g Pb und 15 g BF_4' in 100 ccm hat bei 30 ^{0} C. einen Widerstand von rund 1,4 Ohm/Quadratzoll (0,55 Ohm/cdcm), während eine solche mit 5 g Pb und 16,3 g SiF_6'' pro 100 ccm, welche also wie die erstere 13,1 g F enthält, einen Widerstand von rund 1,3 Ohm/Quadratzoll (0,51 Ohm/cdcm) zeigt.

Berücksichtigt man die hohen Kosten der als Rohmaterial erforderlichen Borsäure, so ersieht man aus diesen Zahlen, daß es am vorteilhaftesten ist, Kieselfluorwasserstoffsäure zu verwenden.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist in Wasser löslich und wird durch Alkalien in Fluoralkali und Kieselsäure zerlegt. Selbst eine so schwache Base, wie Bleiglätte, bewirkt diese Zersetzung. Es ist dies der Grund, warum Bleiweiß und nicht Glätte bei der Herstellung des Bleisalzes verwendet wird. Bei konzentrierterer Säure wird durch Erhitzen ein Verlust an Säure bewirkt.

Nach Baur[1]) stellte Stolba 1863 fest, daß Kieselfluorwasserstoffsäure beim Abdampfen einen Rückstand hinterläßt, welcher Kieselsäure löst. Es muß also SiF_4 beim Kochen entweichen. Baur hat auch festgestellt, daß eine Säure mit 13,3 $^0/_0$ H_2SiF_6 ein Destillat gibt, welches ebenfalls H_2SiF_6 enthält. Schwächere Säuren

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36** [16], 4209 (1903). Auszug im Journ. Soc. Chem. **27**, 17.

geben Destillate mit einem Überschusse an HF, stärkere solche mit einem Überschusse an SiF_4. Wird konzentrierte H_2SiF_6 teilweise abdestilliert, ohne daß Kieselsäure zugegen ist, so ist der Rückstand fähig, Kieselsäure zu lösen; werden schwache, fünf- bis zehnprozentige Säuren abgedampft, so fällt Kieselsäure aus, was durch Versuche nachgewiesen wurde. Die relativen Mengen von Wasserdampf, Wasserstoff und Fluorsilizium, welche entweichen, wurden von dem Autor nicht angegeben.

Tabelle 11 enthält die spezifischen Gewichte der Kieselfluorwasserstoffsäure bei verschiedenen Konzentrationen. Sie sind Comeys „Dictionary of Solubilities" entnommen und ursprünglich von Stolba angegeben.

Die Herstellung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei aus Kieselfluorwasserstoffsäure kann mit Erfolg auf mindestens zwei Wegen durchgeführt werden. Der bequemste Weg ist der Zusatz von Bleikarbonat oder Bleiweiß, welches sich unter Aufbrausen löst.

Tabelle 11.

% H_2SiF_6	Spezifisches Gewicht	% H_2SiF_6	Spezifisches Gewicht
2	1,0161	20	1,1748
4	1,0324	22	1,1941
6	1,0491	24	1,2136
8	1,0661	26	1,2335
10	1,0834	28	1,2537
12	1,1011	30	1,2742
14	1,1190	32	1,2951
16	1,1373	34	1,3162
18	1,1559		

In der schon erwähnten Arbeit beschreibt Senn[1]) einen Versuch, bei dem er 100 g einer 19,2 prozentigen H_2SiF_6 mit 100 g Blei als Bleiweiß versetzte und einen Niederschlag erhielt, der 83,3 % PbF_2 und 16,68 % SiO_2 enthielt. Ein solches Resultat erhält man natürlich, wenn man einen großen Bleiüberschuß anwendet. Dieser Fall ist jedoch für die praktische Anwendung ohne Belang. In der Praxis erhält man beim Herstellen des kieselfluorwasserstoffsauren Bleies nur ganz wenig oder gar keinen Niederschlag.

Ein vielleicht billigerer, aber etwas umständlicherer Weg ist die Elektrolyse einer Lösung unter Anwendung von Bleielektroden und Diaphragma. Der Verfasser stellte versuchsweise auf diesem Wege etwa 10 Kubikfuß (etwa 283 Liter) Elektrolyt her. Die Lösung

1) Z. f. Elektroch., 14. April 1905.

war blanker und heller und gab zu Anfang einen besseren Bleiniederschlag als der auf gewöhnlichem Wege hergestellte Elektrolyt. Es gelang auch, in der Lösung einen Überschuß an HF zu erreichen. Die Lösung wurde in Glasballons aufbewahrt, löste endlich das Glas und rann aus. Der Überschuß an HF verursachte jedoch bei der Verwendung in der Raffination keinerlei Niederschlag von PbF_2.

Bei dem beschriebenen Verfahren lösten sich die Bleianoden ganz gleichmäßig, die Spannung pro Zelle betrug rund 1,25 Volt, und kein Niederschlag wurde bemerkt. Etwas schwammförmiges Blei neben sehr viel Wasserstoff wurde an den Kathoden abgeschieden.

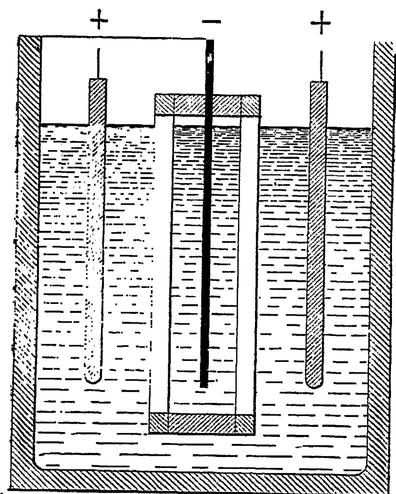


Fig. 1.

Daß trotz der Gegenwart von HF kein Fluorblei ausfällt, ist auf den Umstand zurückzuführen, daß HF eine verhältnismäßig schwächere Säure als H_2SiF_6 und PbF_2 nicht vollständig unlöslich ist. Die Ersparnisse, welche man erzielen kann, wenn man Blei an Stelle von Bleiweiß benutzt, und die erforderlichen Apparate sind an späterer Stelle behandelt. Der zur Herstellung der Lösung benutzte Apparat ist in Fig. 1 dargestellt.

Die Kristallisation des kieselfluorwasserstoffsauren Bleies ist nicht leicht. Die besten Resultate erhält man, wenn man einer konzentrierten und nahezu neutralen Lösung unter einer Glasglocke über Schwefelsäure mehrere Wochen Zeit zur Einengung und Kristallisation gibt. Man erhält dann schöne Kristalle. Das Eindampfen von Lösungen, selbst bei 40 bis 50 ^{0} C., gibt ein feinkristallinisches Produkt von ungenauer Zusammensetzung, welches in Wasser nicht vollständig löslich ist. Setzt man in sehr konzentrierte Lösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure oder deren Bleisalz zwei durch einen Widerstand kurz geschlossene Elektroden von Blei und Bleisuperoxyd, so erhält man ebenfalls Kristalle des Bleisalzes.

Das kieselfluorwasserstoffsaure Blei kristallisiert in sehr leicht löslichen, glänzenden Kristallen, die denen des Bleinitrates ähnlich sind, und vier Moleküle Kristallwasser enthalten, entsprechend der Formel $PbSiF_6 \cdot 4H_2O$. Das Salz löst sich bei 15 ^{0} C. in 28 % seines Gewichtes Wasser und gibt eine sirupdichte Lösung vom

spezifischen Gewicht 2,38. Auf 60 ° C. erhitzt, schmilzt es in seinem Kristallwasser. Eine neutrale Lösung des Salzes wird beim Erhitzen teilweise zersetzt. Es entsteht ein unlösliches basisches Salz und freie Kieselfluorwasserstoffsäure, welche den Rest des Salzes in Lösung hält.

Die Elektrolyse der Kieselfluorwasserstoffsäure und wahrscheinlich auch ihrer Salze kann man nicht nur als eine einfache Zerlegung in die Ionen H' und $HSiF_6'$ auffassen. Es liegt Neigung vor zur Zerlegung in SiO_2 und $6\,HF$, also zur Umkehr der Bildungsreaktion. Versuche neueren Datums haben gezeigt, daß diese Zersetzung in beträchtlichem Maße stattfindet, daß jedoch die an der Kathode frei werdende HF sich mit der Kieselsäure an der Anode unter Einfluß der Zirkulation und Diffusion wieder verbindet. Ein Überschuß an HF in der Lösung würde augenscheinlich der Bildung von Kieselsäure vorbeugen, während eine Lösung, welche einen Überschuß an Kieselsäure enthält, solche in den Schlamm abscheidet, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist und keine Kieselsäure mehr abgeschieden wird. Gegenwärtig ist gewiß in der Praxis ein gewisser Verlust an Kieselfluorwasserstoffsäure vorhanden; doch führt der Verfasser diesen zum größten Teile auf mechanische Verluste durch Undichtigkeiten usw. zurück. Der Kieselsäuregehalt im Schlamme beträgt nur etwa 2 %, entsprechend etwa 1 Pfund (0,45 kg) pro Tonne Blei. Es entspricht diese Menge 2,3 Pfund (1,04 kg) zersetzter H_2SiF_6. Man glaubte auch, daß sich die Lösung in der Weise zersetzt, daß HF in die Luft verdampft und die entsprechende Menge Kieselsäure in den Schlamm geht. Die im Betriebe in den Lösungen enthaltene Menge HF ist aber in der Regel sehr gering, und die Verdampfung kann nur geringe Mengen betreffen, da die Dampfspannung niedrig und das Bestreben, sich mit Wasser zu verbinden, sehr groß ist. In einem geschlossenen Bäderhause, welches z. B. 70 Tonnen Blei pro Tag raffiniert, müßten die erzeugten Dämpfe die Atmosphäre ganz unerträglich machen, wenn man annimmt, daß täglich 100 bis 300 Pfund und mehr (45 bis 136 kg) Fluor als SiF und HF in die Luft entweichen. Man bemerkt aber im Gegenteile selbst bei den im Winter geschlossenen Gebäuden keine nennenswerten Säuredämpfe in der Luft. Der Verfasser kann daher nicht glauben, daß halbwegs größere Mengen Säure durch Verdampfen aus den Raffinierbädern verloren gehen.

Natürlich liegt immer ein beträchtlicher mechanischer Verlust vor. Dieser setzt sich zusammen aus anhängendem Elektrolyten in

den großen Schlammengen, in den Poren der Kathoden, an der Oberfläche der Kathoden und der Anodenabfälle, wozu Verluste durch undichte Stellen in den Bädern kommen. Neue Bäder saugen etwas Lösung auf, und kristallisiert $PbSiF_6$ im Holze aus, was weitere Verluste verursacht. Berücksichtigt man diese Umstände und stützt man sich auf die Analysen des Schlammes, so muß man annehmen, daß Säureverluste durch elektrolytische Zersetzung, die durch die Reaktion zwischen SiO_2 und HF nicht ausgeglichen sind, aller Voraussicht nach nur in ganz untergeordnetem Umfange auftreten können.

Daß Kieselsäure aus Lösungen, welche Kieselfluorwasserstoffsäure enthalten, an der Anode abgeschieden wird, wurde durch Elektrolyse einer Eisenoxydsulfatlösung, die Kieselfluorwasserstoffsäure enthielt, nachgewiesen. Der Beweis wurde durch Analyse des schleimigen Niederschlages an der Anode erbracht. Das gleiche Resultat wurde bei der Elektrolyse von kieselfluorwasserstoffsaurem Eisenoxydul erhalten [1]). In beiden Fällen wurde mit unlöslichen Kohlenanoden gearbeitet.

Auf jeden Fall wird Kieselsäure an der Anode abgeschieden, H_2SiF_6 muß also zersetzt werden. Senn beschreibt in seiner Veröffentlichung: „Zur Kenntnis der elektrolytischen Bleiraffination" einen Versuch, bei welchem er Kieselfluorwasserstoffsäure mit Platinelektroden elektrolysierte und Kieselsäure abschied. Die Versuchsbedingungen Senns waren die nachfolgenden: Als Elektrolyt diente Kieselfluorwasserstoffsäure mit einem spezifischen Gewicht = 1,267 (36,7 g H_2SiF_6 in 100 ccm). Sie enthielt eine geringe Menge Fluorwasserstoffsäure. Elektroden: Platin. Anodenfläche: 36,8 qcm. Kathodenfläche: 41,6 qcm. Strom: 0,4 Amp. Spannung: 2,7 Volt. Dauer: 19 Stunden. Nach dem Versuche waren die Anoden und der Boden des Glases mit einer Lage gelatinöser Kieselsäure bedeckt. Der Elektrolyt hatte den spezifischen Geruch nach Fluorwasserstoffsäure, welche auch das Glas angegriffen hatte. Da Senn kein Verfahren zur Bestimmung von Fluorwasserstoffsäure neben Kieselfluorwasserstoffsäure hatte, so begnügte er sich mit dem qualitativen Nachweis.

Die Kieselsäure wurde abfiltriert. Es entsprachen 250 ccm Elektrolyt 0,1841 g Kieselsäure, bezw. 0,4401 g H_2SiF_6. Die Zersetzung ist jedenfalls auf die Entladung von SiF_6 an der Anode zurückzuführen.

1) A. E. Knorr, Private Mitteilungen.

Es ist zuerst etwas überraschend, daß die Kieselsäure an der Anode und nicht eher an der Kathode ausfällt. Trifft die Annahme einzelner Fachgenossen zu, daß wir es mit einer Dissoziation von $H_2 SiF_6$ in HF und SiO_2 zu tun haben, so müßte HF, welche besser als SiO_2 leitet, anscheinend in größerem Umfange als SiO_2 an die Anode wandern, so daß dort ein Überschuß von HF und nicht von SiO_2 zu finden sein müßte.

Bei den Versuchen, die Senn ausführte, entspricht die abgeschiedene Kieselsäure der Zersetzung von 0,48 % der in der vorhandenen $H_2 SiF_6$ enthaltenen. Da gleichzeitig das Glas angeätzt war, so muß ein Teil, wenn nicht das Ganze, aus dem Glase stammen. Im übrigen ist zu bemerken, daß der angegebene ziffernmäßige Anteil wohl nicht der wirklich erfolgten Zersetzung entsprechen wird. Durch die fortwährende Zirkulation werden die Anoden- und Kathodenprodukte wieder zusammengebracht, so daß bezüglich Bildung von $H_2 SiF_6$ das ursprüngliche Gleichgewicht wieder hergestellt wird.

Der Verlust durch chemische und mechanische Ursachen kann 6 Pfund (2,7 kg) $H_2 SiF_6$ pro Tonne gefällten Bleies nicht übersteigen. Es ergibt sich dies aus den Anfangs- und Endanalysen gründlich gemischter Badlösungen, aus welchen mit einer Stromdichte von 10 bis 12 Amp/Quadratfuß (etwa 100 bis 130 Amp/qm) 150 Tonnen Blei niedergeschlagen worden waren. Die Lösung enthielt 15 % SiF_6 und rund 6% Pb. Jeder größere Verlust muß bei Einhaltung der angegebenen Stromdichte auf mechanische Ursachen zurückzuführen und zu vermeiden sein. Selbst der angegebene maximale Verlust schließt schon zum Teile mechanische Verlustquellen in sich.

Eine Probe von Anodenschlamm aus Trail aus dem regelmäßigen Betriebe enthielt nach einer Analyse des Verfassers 2,2 % SiO_2 einschließlich der Kieselsäure aus der vorhandenen $H_2 SiF_6$. Der Schlamm ist also nicht vollständig ausgewaschen, und ein Teil oder der ganze Betrag an Kieselsäure entfällt auf den nicht ausgewaschenen Elektrolyten. Es entspricht dies bei der damaligen Schlammzusammensetzung einem Verlust von rund 2,1 Pfund (0,95 kg) $H_2 SiF_6$ pro Tonne Blei. In manchen Fällen ist selbst ein Teil dieses Verlustes auf das Ausfällen von überschüssiger Kieselsäure aus der angewandten Lösung zurückzuführen.

Die Lösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure können einen Überschuß an Kieselsäure enthalten. Die Lösungen enthalten, nachdem sie einige Zeit in Gebrauch sind, einen Überschuß an HF.

Wahrscheinlich ist die Bildung von $H_2 Si O F_4$, wenigstens in geringem Umfange. Jedenfalls schwankt der Gehalt der Lösungen an diesen unbeständigen Verbindungen mit der Konzentration, der Temperatur usw. Der Verfasser hält aus diesem Grunde die Kieselsäurebestimmungen in den Anodenschlämmen bei frischen Lösungen für nicht stichhaltig, und zwar weder für die Verluste an $H_2 Si F_6$ durch Zersetzung, noch für das Verhalten der Lösungen von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei nach praktisch erreichtem Gleichgewichtszustande. Senn hat einige bezügliche Untersuchungen in seiner Veröffentlichung gebracht, welche zeigen, worauf ich Gewicht lege.

Tabelle 12.

Versuch Nummer	$Si O_2$ im Schlamme Prozent
28	24,87
30	25,12
34	1,82
35	1,26
36	0,90

Hierzu ist zu bemerken, daß die großen Gehalte an $Si O_2$ in Schlämmen aus frischer Lösung gefunden wurden.

Wenn man also den Betrieb mit einer frischen Lösung beginnt, welche Kieselsäure im Schlamme ausfällt, so erreicht man mit der Zeit ein Gleichgewichtsstadium, welches durch die Temperatur, Stromdichte, Konzentration der Lösung und andere Umstände bestimmt ist.

Dieses Gleichgewichtsstadium wird erreicht, wenn das Bestreben der freie HF oder $H_2 Si F_6$ enthaltenden Lösung, sich mit Kieselsäure zu $H_2 Si F_4 O$ oder $H_2 Si F_6$ zu verbinden, durch die Neigung des Stromes, Kieselsäure an der Anode auszufällen, ausgeglichen wird. Wann dieses Stadium eintritt, kann mit Rücksicht auf die fortwährend wechselnden Bedingungen weder gesagt noch bestimmt werden.

Im übrigen wird dieser Gleichgewichtszustand viel früher erreicht werden, als die Lösung so viel freie HF enthält, um $Pb F_2$ auszufällen oder eine andere unerwünschte Reaktion eintritt. Mit den gebräuchlichen Lösungen, die z. B. 7 g Pb und 16 g $Si F_6$ in 100 ccm enthalten, kann man bis zu 5 % freie HF gehen, ohne daß $Pb F_2$ ausfällt. Der Säuregrad bezüglich HF kann also so hoch werden, als der der freien $H_2 Si F_6$ entsprechende, ohne daß $Pb F_2$ ausfällt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß $H_2 Si F_6$ eine viel stärkere Säure als HF ist und eine begrenzte Menge von unlöslichem $Pb F_2$ zersetzen kann.

Jedenfalls kann bei der Inbetriebsetzung mit einer neuen Lösung der Schlamm zu Anfang einen ziemlichen Gehalt an Kieselsäure aufweisen, bis Gleichgewicht erreicht ist. Dieses bedeutet jedoch keinen Verlust an wertvollem Fluor, sondern nur an verhältnismäßig wertloser Kieselsäure. Andererseits kann, bei einem gewissen Gehalte an freier HF, der Schlamm keine gefällte Kieselsäure enthalten. In der Praxis werden tatsächlich hohe Kieselsäuregehalte im Schlamme, z. B. 15 %, nur zu Anfang bei frischen Laugen erhalten.

Die Oberfläche der Anoden, des Anodenabfalles und der Metallteile im Schlamme, welche aus der Lösung herausgehoben werden, ist natürlich groß und vom Elektrolyten benetzt. Da der Schlamm selbst leicht zerteilt und gewaschen werden kann, so kann der daraus entstehende Laugenverlust auf ein Minimum reduziert werden. Die Oberfläche des Anodenabfalles und der Kathoden kann ebenfalls gut gewaschen werden. Wenn jedoch die Kathoden mit Lauge gefüllte Poren enthalten oder chemische Verbindungen des Bleies mit dem Elektrolyten auftreten, wie sie z. B. unter gewissen Bedingungen bei der Fällung von Kupfer aus essigsaurer Lösung auftreten[1]), so sind natürlich Laugenverluste unvermeidlich.

Um die Verluste festzustellen, welche im Betriebe auf den von den Kathoden aufgenommenen Elektrolyten entfallen, wurden aus einem Haufen Kathoden der United States Metals Refining Company in Grasselli sechs Stück entnommen und wie folgt analysiert: Proben von 100 bis 150 g wurden langsam in mäßiger Wärme in einem geringen Überschusse von verdünnter Salpetersäure gelöst. Zu Beginn wurde der verdünnten Säure ganz wenig Wasserglaslösung zugesetzt, um vorhandenes Fluor als SiF_6 zu binden. Das Wasserglas löste sich klar auf, während bei der Lösung des Bleies etwas Kieselsäure abgeschieden wurde. Diese wurde abfiltriert, die freie Salpetersäure mit Ätzkali (alc. dep.) nahezu neutralisiert und kein großer Überschuß an Kaliumnitrat und Kaliumazetat zugesetzt.

Das ausgefällte $K_2 Si F_6$ wurde abfiltriert und titriert. Die Tabelle 13 enthält die Resultate. Die Photographien der beiden Tafeln 1 u. 2 zeigen die sechs Kathodenstücke, von welchen die Proben genommen wurden, und zwar von beiden Seiten.

Aus der Tabelle 13 geht hervor, daß der Säureverlust durch die Kathoden ein geringer ist. Die Versuche des Verfassers wurden

1) Über das Azetatkupfer. Carl Benedicks, Metallurgie 1907, (4), S. 5.

1246

Tabelle 13.

Nummer	% SiF_6	SiF_6 pro Tonne Pb	
		Pfund	Kilogramm
1	0,015	0,30	0,15
2	0,011	0,22	0,11
3	0,005	0,12	0,05
4	0,009	0,18	0,09
5	0,002	0,04	0,02
6	0,003	0,06	0,03

auch durch die Resultate aus dem technischen Betriebe bestätigt [1]).

Zurzeit, als die in Rede stehenden Proben untersucht wurden, führte man das Waschen der Kathoden in der Weise durch, daß man das Waschwasser so lange immer wieder verwendete, bis es die gleiche Konzentration wie der Hauptelektrolyt aufwies und diesem in den Raffinierbädern zugesetzt wurde. Der mittlere Verlust an Lösung nach dem Abtropfen war dann nur halb so groß, als wenn man den Elektrolyten, ohne zu waschen, von den Kathoden nur einfach abtropfen ließ. Um festzustellen, wieviel Lösung an der Oberfläche der Elektroden haften bleibt, wurden die Proben 2, 4, 5 und 6 der dargestellten Photographien mit Bleiweiß gereinigt, gewaschen, 1 bis 2 Minuten abtropfen gelassen und vor und nach dem Trocknen gewogen. Die Tabelle 14 enthält die bezüglichen Resultate.

Tabelle 14.

Nummer der Photographie	Kathodengewicht		Lösung an der Kathode	Säureverlust pro Tonne Blei		Mittlerer Betriebsverlust		Bemerkungen
	pro Quadratfuß Pfund	pro Quadratmeter kg	Prozent	SiF_6 Pfund	SiF_6 kg	SiF_6 Pfund	SiF_6 kg	
2	28,8	140	0,50	1,66	0,75	0,83	0,38	Kathodengewicht und Rauheit normal.
4	22	108	0,39	1,33	0,60	0,67	0,30	Desgl.
5	16	78	0,36	1,20	0,54	0,60	0,27	Ungewöhnliche Kathode
6	11	54	0,22	0,76	0,34	0,38	0,15	Desgl. schlecht gewaschen

Die in Rede stehenden Kathoden waren aus einer Lösung mit 8 % Bleigehalt gefällt worden. Sie sind etwas fester als wie sie bei 6 % Blei, der in der Anlage in Trail gebräuchlichen Konzen-

1) Schreiben des Herrn W. H. Aldridge an den Verfasser.

tration, ausfallen. Dies erklärt zum Teil den höheren Säureverlust bei der Anlage in Trail.

Bei Kathoden von genügender Festigkeit und einer mittleren Stärke von 28 bis 30 Pfund/Quadratfuß (etwa 150 kg/qm) ist der maximale Säureverlust nicht höher als 1 Pfund (0,45 kg) pro Tonne Blei. Hiervon kann der Verlust im Anodenrückstand nicht mehr als 30 bis 40 % wegen der geringeren und glatteren Oberfläche ausmachen.

Der Verlust im Anodenschlamme kann durch entsprechendes Waschen auf 2 Pfund SiF_6 (0,91 kg) pro Tonne begrenzt werden und noch darunter bleiben. Die Verluste durch Undichtigkeiten können natürlich sehr schwanken. Verluste durch Verdunstung aus den Bädern können nur ganz untergeordnete Beträge erreichen, da man keinen Säuregeruch in der Atmosphäre bemerkt. Beträgt der Säureverlust mehr als 3,5 Pfund (1,6 kg) pro Tonne, so ist etwas in der Anlage nicht in Ordnung. Entweder ist eine größere Undichtigkeit vorhanden, oder es wird der Anodenschlamm nicht genügend ausgewaschen, oder es ist der Kathodenniederschlag zu rauh und schlecht, wobei noch andere, weniger in die Augen springende Ursachen mitwirken können.

Der Säureverlust in der Anlage in Trail im Jahre 1902 und zu Beginn des Jahres 1903 ist in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15.

Vom	bis	Gefälltes Blei	Verlust pro Tonne Blei an SiF	
		Tonnen	Pfund	kg
3. VIII.	16. IX.	245	13,8	6,26
16. IX.	6. X.	120	7,7	3,5
22. I.	13. II.	135—145	6,3	2,86

Die Lösung war übrigens damals schwächer als sie derzeit angewendet wird, und zwar:

Tabelle 16.

Tag	% Pb	% SiF_6
3. VIII.	7,86	10,58
16. IX	6,19	7,94
6. X.	6,07	6,93
17. I.	6,40	8,56

Im übrigen ist zu berücksichtigen, daß wenigstens in den ersten zwei der angeführten Perioden kein Eindampfen des Waschwassers erfolgte und von diesem nur auf ganz rohe Weise so viel verwendet wurde, als zum Laugenersatz nötig war. Es waren auch Undichtig-

keiten und keine geeigneten Vorrichtungen vorhanden, um die auf diese Weise verloren gehende Lauge möglichst zu sammeln.

Die mittleren Stromverhältnisse in den angeführten Perioden sind in Tabelle 17 enthalten.

Tabelle 17.

Monat	Tage	Mittlere		Strom-ausbeute	Stromdichte	
		Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Prozent	pro Quadratfuß Amp.	pro Quadratmeter Amp.
VIII.	1.—15.	3393	0,293	59	12,8	138
	15.—31.	3196	0,328	90	12,1	130
IX.	1.—15.	3406	0,390	72,5	12,9	139
	15.—30.	3148	0,420	74	11,9	128
X.	1.—15.	2724	0,440	89,5	10,6	114
	15.—31.	2593	0,435	92	9,8	105
XI.	1.—15.	2247	0,435	81,5	8,5	92
	15.—31.	1891	0,420	93	7,2	77

Der scheinbare hohe Säureverlust während der ersten Periode ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die neuen Fällbottiche Lösung aufsaugten. Ferner war der ganze Betrieb noch in keiner Beziehung eingefahren. Ein Hauptgrund dürfte auch darin liegen, daß der Elektrolyt noch nicht gut durchgemischt war. Geben doch die einzelnen Bestimmungen auf Gesamtsäure umgerechnet ein größeres Säurequantum als überhaupt für die Anlage angeschafft wurde. Der Verlust in der dritten Periode mit schwächerem Elektrolyten zeigt hingegen bessere Resultate, als solche jetzt aus dem praktischen Betriebe berichtet wurden. Vor dem 17. Januar wurde etwas frische Säure zugesetzt. Es scheint fast so, daß höhere Säurekonzentration auch größere Verluste bedingt, doch ist dieser Schluß nicht ganz sicher, da auch andere Arbeitsbedingungen während der ersten Monate sehr oft geändert wurden.

Soweit sich der Betrieb in der Raffinerie in Trail bisher übersehen läßt, beträgt nach den Berichten der Geschäftsleitung der Säureverlust dort 10 Pfund (4,5 kg) pro Tonne Blei. Da diese Zahl schon vor längerer Zeit festgestellt wurde, so dürfte sie inzwischen wohl gesunken sein.

Die Tabellen 18 und 19 zeigen den Leitungswiderstand von sauren Lösungen von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei. Tabelle 18 beruht auf Bestimmungen, die Dr. E. F. Kern in meinem Laboratorium durchführte. Die Tabelle 19 enthält Bestimmungen, die von dem Verfasser selbst ausgeführt wurden, und weist manche Angaben auf, denen heute keine praktische Bedeutung mehr zukommt. Zurzeit

als die Tabelle aufgestellt wurde, wußte man aber noch nicht, welche Lösungen die geeignetsten sein würden. Die Temperaturkoeffizienten sind aus Tabelle 19 zu entnehmen. Die Leitfähigkeit der verschiedenen Lösungen ist in den Fig. 2, 3 u. 4 in Schaulinien dargestellt.

Der Bedarf an Gelatine, welcher bei guten Arbeitsbedingungen erwächst, ist nicht groß. Man kann ihn mit 0,5 bis 0,75 Pfund (0,23 bis 0,34 kg) pro Tonne gefällten Bleies beziffern. Die Gelatine wird stets in Form von Leim gebraucht, da dieser billiger ist. Ich nehme an, daß die besseren Leimsorten geeigneter sind, da man bei den billigsten Sorten einen unangenehmen Geruch im Bäderraume bemerkt. Im Betriebe merkt man das Aufbrauchen der Gelatine und das Erfordernis eines neuen Zusatzes an einer Neigung zur Spitzenbildung an den Kathoden, welche man bei einiger Erfahrung leicht rechtzeitig bemerkt. Der Leim wird in heißer, konzentrierter Lösung zugesetzt und wird am besten sukzessive in kleinen Mengen im Zirkulationsbottiche verteilt.

Die reine Lösung des kieselfluorwasserstoffsauren Bleies ist eine farblose Flüssigkeit. Ist die Lösung längere Zeit im Gebrauche, so wird sie etwas grünlich, wahrscheinlich infolge der geringen Menge Eisen und Spuren von Nickel aus den Bleianoden. Ist die Lösung mit Luft in Berührung, ohne gleichzeitig der reduzierenden Wirkung der Elektroden unterworfen zu sein, so bekommt sie eine bräunlichgelbe Färbung. Diese wurde zuerst der Bildung von Eisenoxydsalzen zugeschrieben, während jetzt der Verfasser glaubt, daß durch den Leim eingeführte Farbstoffe die Ursache dieser Färbung sind. Verwendet man die Lösung dann wieder in der Raffinerie, so wird sie wieder farblos. Es ist dies wahrscheinlich auf die Reduktion des Farbstoffes zu seiner Leukoverbindung zurückzuführen, welches charakteristische Verhalten ja die meisten organischen Farbstoffe zeigen.

An metallischen Elementen kommen als Bestandteile des Elektrolyten jene in Betracht, welche gewöhnlich im Rohblei, in den Verunreinigungen der Kieselfluorwasserstoffsäure bei der Inbetriebsetzung und in den Eisenbeschlägen der Bäder enthalten sind. In Betracht kommen: Eisen, Zink, Schwefel, Kupfer, Nickel, Zinn, Antimon, Arsen, Silber, Wismut, Kadmium, Gold, Selen, Tellur und in ganz geringer Menge noch andere Elemente.

Von diesen Metallen werden Antimon, Arsen, Silber, Gold, Wismut, Selen und Tellur durch Blei leicht ausgefällt. Gelangen sie also in die Lösung, so werden sie an der Kathode gefällt,

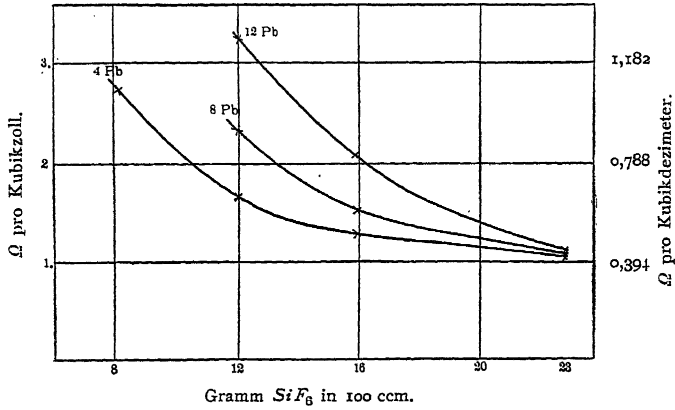


Fig. 2.

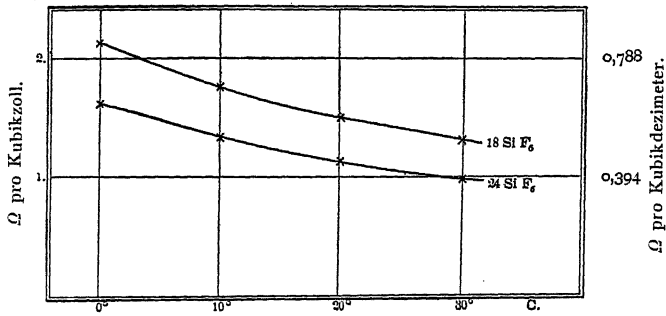


Fig. 3.

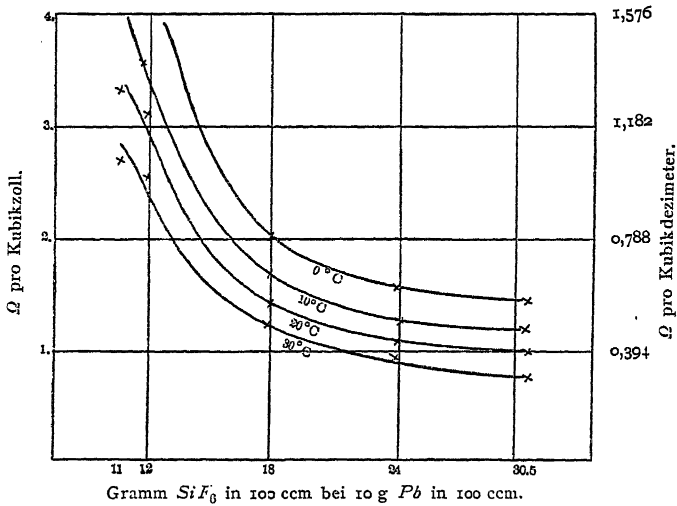


Fig. 4.

Tabelle 18.

SiF_6 in 100 ccm	*Pb* in 100 ccm	Temperatur	Widerstand		Widerstand, berechnet für 20° C	
			pro Kubikzoll	pro Kubikdezimeter	pro Kubikzoll	pro Kubikdezimeter
Gramm	Gramm	Grad C.	Ohm	Ohm	Ohm	Ohm
23,3	23,6	19,5	2,34	0,92	2,31	0,91
23,0	16	17	1,76	0,69	1,60	0,63
23,0	12	19	1,17	0,46	1,12	0,44
23,0	8	20	1,09	0,43	1,09	0,43
23,0	3,4	20	0,87 [1]	0,34 [1]	1,06	0,42
16,0	16,0	16	2,68	1,05	2,56	1,01
16,0	12,0	19,5	2,07	0,82	2,05	0,81
16,0	8,0	20	1,49	0,59	1,40	0,59
16,0	4,0	20	1,31	0,52	1,31	0,52
12,0	12,0	15,5	3,59	1,41	3,24	1,28
12,0	8,0	20	2,32	0,91	2,32	0,91
12,0	4,0	20	1,63	0,64	1,63	0,64
8,0	8,0	15	4,69	1,85	4,19	1,65
8,0	4,0	19	2,79	1,10	2,73	1,08
4,0	4,0	13	9,22	3,63	8,0	3,15
63,0 [2]	85,0	20	4,84	1,91	4,84	1,91

Tabelle 19.

SiF_6 in 100 ccm	*Pb* in 100 ccm	0° C.		10° C.		20° C.		30° C.	
		Ω pro Kubikzoll	Ω pro Kubikdezimeter	Ω pro Kubikzoll	Ω pro Kubikdezimeter	Ω pro Kubikzoll	Ω pro Kubikdezimeter	Ω pro Kubikzoll	Ω pro Kubikdezimeter
Gramm	Gramm								
30,5	27,8	2,95	1,16	2,18	0,86	2,10	0,83	1,84	0,72
30,5	25	2,66	1,05	2,15	0,85	1,84	0,72	1,60	0,63
30,5	20	2,07	0,82	1,72	0,68	1,57	0,62	1,21	0,43
30,5	15	1,74	0,69	1,45	0,57	1,23	0,48	1,07	0,42
30,5	10	1,48	0,58	1,21	0,48	1,04	0,41	0,75	0,30
27,1	25	3,22	1,27	2,49	0,98	2,13	0,84	1,86	0,73
24	20	2,73	1,08	2,24	0,88	1,72	0,68	1,52	0,60
24	15	2,01	0,79	1,67	0,66	1,33	0,52	1,14	0,45
24	10	1,62	0,64	1,33	0,52	1,14	0,45	0,99	0,39
24	5	1,31	0,52	1,45	0,57	1,14	0,45	0,87	0,34
21,9	20	3,39	1,34	2,68	1,06	2,32	0,90	1,99	0,78
18	15	3,50	1,38	2,99	1,18	2,34	0,91	2,09	0,82
18	10	2,13	0,80	1,77	0,70	1,50	0,59	1,31	0,51
16,4	15	3,80	1,50	3,25	1,28	2,54	1,00	2,28	0,90
12	10	4,62	1,82	3,74	1,47	3,35	1,32	2,69	1,06
11	10	4,84	1,91	4,13	1,63	3,51	1,38	2,81	1,11

1) Ungenaue Zahl. Die richtige Zahl ist etwa 1,06 Ω/Kubikzoll (0,42 Ω/cdcm).

2) Gesättigte Lösung von $PbSiF_6$, $D = 2{,}32$.

während die Anoden, welche gewöhnlich mit dem Schlamme bedeckt sind, keine reduzierende Wirkung ausüben dürften. Ginge auch z. B. Antimon in den Schlamm, so würde es wieder rasch genug das so leicht reduzierbare Silber ausfällen.

Zink, Eisen und Nickel, welche in geringen Mengen in den Elektrolyten gelangen, reichern sich darin an. Diese Metalle werden durch das Elektrodenblei nicht ausgefällt, und auch bei Stromdurchgang können sie an der Kathode nicht ausfallen, solange noch eine genügende Menge Blei in Lösung ist, was ja immer der Fall ist. Die Analysen von Rohblei zeigen, daß Eisen und Zink in geringen Mengen, bis zu 0,02 % zugegen sind. Der Verfasser bezweifelt, daß das Eisen wirklich in Lösung geht, da der Schlamm in der Regel 0,5 bis 2 % Eisen enthält, was einem beträchtlichen Teile der vorhandenen Menge entsprechen würde. Der Schlamm enthält auch Schwefel und Sulfide. Da sich im Bleischmelzofen kein Eisen, sondern nur Schwefeleisen ausscheidet, so ist anzunehmen, daß das Blei kleine Mengen von Stein aufnimmt und vielleicht auch etwas Schwefelblei enthält.

Es ist nicht zu ersehen, auf welchem Wege Schwefel aus dem Rohblei in den Elektrolyten kommen könnte, es wäre denn als H_2S. Wenigstens wurde bisher niemals Schwefel im Elektrolyten nachgewiesen oder im Kathodenblei gefunden.

Ein anderes Element, das Zinn, hat praktisch das gleiche elektrolytische Potential wie Blei. Um also Zinn aus der sauren Lösung zu fällen oder an der Anode in Lösung zu bringen, benötigt man also die gleiche elektromotorische Kraft wie bei Blei. Man kann also Gemische von Zinn und Blei praktisch als ein Metall bei der Elektrolyse betrachten.

Dr. Hans Mennicke[1]) hat einige Versuche über die Raffination von Bleizinnlegierungen in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung durchgeführt. Die Lösung war schwieriger herzustellen als die reine Bleilösung. Gelatine wurde nicht zugesetzt. Er erhielt trotzdem gute Zinnniederschläge, solange nur wenig oder kein Blei im Elektrolyten enthalten war. Mit Anoden aus Lötmetall wurden seine Niederschläge rasch schwammig. Durch Zusatz von Gelatine hätte er voraussichtlich feste und zusammenhängende Niederschläge erhalten. An der Anode gingen Zinn und Blei gleichzeitig in Lösung. Die Versuche Mennickes waren erfolglos, lassen aber auch keine weiteren Schlüsse zu.

---

1) Elektrochem. Zeitschr. **12**, 112, 134, 161, 180.

Die Anoden in Trail enthalten 0,02 % Zinn, und geht etwas davon an die Kathode über. Sobald dessen Gegenwart, die man anfangs nicht vermutete, nachgewiesen war, entfernte man es durch „Polen“ des Bleies vor dem Vergießen zu Anoden. Das Zinn geht dann in die Bleikrätze. Man kann diese dann auf zinnhaltiges Blei verschmelzen und daraus das Zinn beim Raffinieren auf Weichblei in üblicher Weise wie beim Parkes-Verfahren gewinnen. Den Prozentgehalt an Zinn im Gekrätze kann man auf der Basis von 4 bis 5 % Abbrand berechnen. Die Analysen zeigen nachstehende Gehalte:

Mittlerer Zinngehalt im Rohblei . . . . 0,0289 %,
„ „ vor dem Polen . . . . . . 0,0063 „

Aus den Analysen geht hervor, daß entweder ein Teil des Zinns im Schlamme bleibt, oder daß ein Teil noch vor dem „Polen“ ins Gekrätz geht. Das letztere ist sicher der Fall, und wahrscheinlich trifft auch der erstere Vorgang im gewissen Grade zu. Bei der Raffination eines Rohbleies mit 4 % Zinn blieben ganz beträchtliche Mengen dieses Metalles im Schlamme. Aus solchem Schlamme konnte man das Zinn mit HCl unter Wasserstoffentwicklung herauslösen.

Der Verfasser schaltete einen Barren von gutem Lötmetalle (60 % Zinn, 40 % Blei) als Anode in einer gelatinehaltigen Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei. Die Anode löste sich ganz regelmäßig und der Kathodenniederschlag war ausgezeichnet. Der Versuch wurde nicht fortgesetzt.

Man findet das Zinn im Rohblei sehr selten. Ist es vorhanden, so kann es teilweise oder ganz aus dem beim Umschmelzen der Kathoden abfallenden Gekrätze gewonnen werden. Den eventuellen Rest kann man auf verschiedene Weise aus dem Schlamme gewinnen, wenn die Menge genügend ist, um diese Wiedergewinnung zu bezahlen.

Beschaffenheit und Einfluß des Anodenschlammes: Beim praktischen Betriebe der Bleiraffination bleibt der Anodenschlamm nahezu immer an den Anoden haften. Diese ändern sich daher äußerlich nur ganz wenig, selbst wenn schon nahezu alles Blei herausgelöst ist. Insbesondere ist dies der Fall, wenn das Rohblei beträchtliche Mengen Antimon, z. B. 10 %, enthält. Dann merkt man selbst in der Farbe der Anoden kaum eine Änderung. Die mechanische Festigkeit des Schlammes kann hingegen eine sehr verschiedene sein. Das Verhältnis der metallischen Teile des Schlammes zu der diese durchtränkenden Flüssigkeit kann mit

einiger Genauigkeit berechnet werden. Die Unterlagen hierfür sind die folgenden: 1 ccm Blei wiegt 11,36 g, das gleiche Volumen Antimon 6,7 g, Kupfer 8,9 g und Silber 10,5 g. Bei Annahme von 10 % Blei im Schlamme, nehmen 11,36 g der Metalle im Schlamme (das spezifische Gewicht praktisch dem des Bleies gleichgesetzt) 0,035 ccm ein, so daß 0,965 ccm für den Elektrolyten erübrigen. Es entfallen also auf den Elektrolyten 96 bis 97 %, auf den Schlamm 3 bis 4 % des Volumens. Sobald der Metallgehalt des Schlammes seine endgültige Zusammensetzung erreicht hat, ist er durch Polarisation vor nennenswertem Stromtransporte bewahrt. Als Beispiel wollen wir in Fig. 5 ein Metallstück, z. B. Kupfer, annehmen, welches in der Spannungsreihe für Kieselfluorwasserstoffsäure hinter dem Blei steht und in dem Elektrolyten zwischen je einer Bleianode und Kathode liegt.

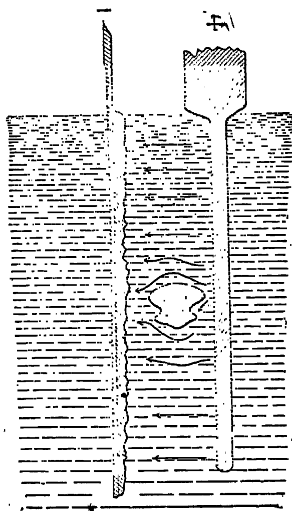


Fig. 5.

Der Strom geht nun infolge der Polarisation nicht durch das Kupferstück, welches ja die größere Leitfähigkeit hätte, sondern um dieses herum. Der Strom könnte nur durch das Kupferstück gehen, wenn er auf dessen einer Seite Blei niederschlagen würde. Es müßte dann auf der anderen Seite Kupfer in Lösung gehen. Um nun Blei an der einen Seite niederzuschlagen und auf der anderen Seite Kupfer in Lösung zu bringen, ist eine elektromotorische Kraft von rund 0,5 Volt erforderlich. Ganz korrekt ist diese Anschauung nicht, da sehr schwache Ströme durch den Elektrolyten und die Elektroden auch gehen können, ohne daß sichtbare elektrolytische Wirkungen auftreten. Bei halbwegs größeren Stromstärken geht aber der Strom um das Kupfer herum, gerade so, als wenn dieses ein Stück Glas wäre.

Steigert man nun die Stromstärke so weit, daß der Spannungsabfall für eine Entfernung, die dem Durchmesser des Kupferstückes entspricht, etwa 0,5 Volt beträgt, so beginnt Strom in beträchtlichem Umfange durch das Kupferstück zu gehen, und Kupfer an der einen Seite sich zu lösen.

Im praktischen Betriebe besteht der Schlamm natürlich aus einer Anzahl verschiedener Metalle, wie Antimon, Arsen, Wismut, Kupfer, Silber, Gold und etwas gebundenem Blei. Dr. Kern

bestimmte für kieselfluorwasserstoffsaure Lösungen die entsprechende Spannungsreihe durch Eintauchen von Stücken von Blei und eines der anderen Metalle in den bleihaltigen Elektrolyten.

Tabelle 20.

Metall	Volt	Metall	Volt
Pb	0,0	*Bi*	— 0,42
Zn	+ 0,43	*Cu*	— 0,43
Al	+ 0,05	*As*	— 0,52
Sn	— 0,03	*Ag*	— 0,60
Fe	— 0,08	*Pt*	— 0,63
Sb	— 0,37	*C*	— 0,68

Von einer verhältnismäßig so rohen Methode kann man nicht erwarten, daß sie genaue Werte gibt. Bessere Resultate erhält man, wenn man zwei verschiedene kieselfluorwasserstoffsaure Lösungen, eine für Blei und die andere für das zu untersuchende Metall, herstellt, sie durch eine poröse Scheidewand trennt, die bezüglichen Metalle in ihre Lösungen eintaucht und an einem geeigneten Instrumente die Spannung abliest.

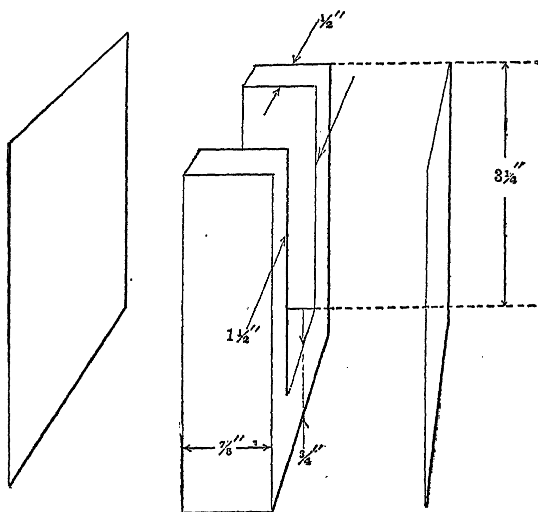


Fig. 6.

Etwas andere und noch genauere Zahlen erhält man, wenn man die Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei zu beiden Seiten der in einem Becherglase enthaltenen porösen Zelle einfüllt. Die in Fig. 6 dargestellte Zelle ist für solche Zwecke gut zu verwenden und recht handlich.

Sie besteht aus einem kleinen, in Paraffin ausgekochten Holzstück, zu dessen Seiten nach dem Abkühlen Stücke von Papier, Asbest oder Tuch mit warmem Paraffin angeklebt wurden. Für die in Rede stehenden Versuche verwendete der Verfasser dünne Pappe als Diaphragma.

Ein Stück des zu untersuchenden Metalles wird an einem Platindrahte in die Lösung zwischen den Diaphragmen, ein Stück

Blei außerhalb eingehängt. Hierauf läßt man etwa 5 Minuten einen schwachen Strom einwirken, wobei das zu untersuchende Metall als Anode geschaltet wird. Man stellt hierauf den Strom ab und liest die Spannung an einem Millivoltmeter ab. Beim Arsen ist es schwierig, konstante Werte abzulesen, und nahm daher der Verfasser die höchsten beobachteten Werte an. Der Verfasser nimmt an, daß die zuerst sich bildenden kieselfluorwasserstoffsauren Arsenverbindungen rasch zerfallen und die entstehende arsenige Säure eine geringere elektromotorische Kraft gegenüber Blei aufweist. Da die Reaktion mit der Bildung eines arsenigsauren Salzes einzusetzen scheint, so kommt bei der eventuellen Lösung von Arsen aus dem Anodenblei der höchste gemessene Spannungswert in Frage.

Die erhaltene Spannungsreihe ist in Tabelle 21 angeführt.

Tabelle 21.

Metall	Volt
Blei	0,0
Arsen	0,40
Antimon	0,43
Wismut	0,47
Kupfer	0,51
Silber	0,97

Die Werte der vorstehenden Reihe dürften auch für mehrere andere Sauerstoffsäuren Anwendung finden können. Die Metalle der angeführten Reihe können durch die vorherstehenden nicht gefällt werden. Bei halbwegs beträchtlicher Spannungsdifferenz (z. B. 0,1 Volt) fällt jedes Metall die in der Reihe später stehenden aus. Sind die Unterschiede in der Spannungsreihe indessen nur so geringe, wie z. B. zwischen Antimon und Wismut, so bemerkt man in der Regel keine Fällung, wenn man das in der Reihe höher stehende Metall in eine Lösung des nächst tiefer stehenden eintaucht. Demnach kann bei der Elektrolyse gemischter Lösungen, z. B. von methylschwefelsaurem Kupfer und Wismut, das Kupfer niedergeschlagen werden, ohne daß Wismut mitfällt.

Wir haben gesehen, daß bei gewöhnlichen Rohbleisorten mit z. B. 3 % Verunreinigungen die im Schlamme enthaltenen Metalle nur rund 3 % des Gesamtvolumens ausmachen. Bei den herrschenden Spannungsverhältnissen treten diese Metalle infolge von Polarisationserscheinungen nicht als Leiter auf. Die Metallmasse ist übrigens zu klein, um die Leitfähigkeit des von ihr aufgesaugten Elektrolyten zu beeinflussen. Ein geringer Einfluß kann sich höchstens dadurch bemerkbar machen, daß der Elektrolyt in nächster Nähe der Anode

nicht so frei zirkulieren kann. Jedenfalls ist der für den Schlamm in Betracht kommende Leitungswiderstand äußerst gering. Im Betriebe zeigt sich im Gegenteile eher eine Neigung zur Abnahme der Badspannung, sobald die Einwirkung des Elektrolyten auf die Elektroden schon vorgeschritten ist.

Die übliche Dicke der Anoden beträgt rund 1 Zoll (25,4 mm), so daß die maximale Schlammstärke an jeder Seite nur rund $^1/_2$ Zoll (12,7 mm) erreichen kann. Hätten wir so schlechte Leitfähigkeit oder so hohe Stromdichten vorliegen, daß auf die gesamten Schlammstärken 0,4 bezw. 0,8 Volt Spannungsabfall kämen, so würde aus der oberflächlichen Schlammschicht Arsen, Antimon, Wismut und Kupfer und aus der benachbarten, festen Anodenfläche gleichzeitig Blei in Lösung gehen. Bei einem Elektrolyten mit einem Widerstande von 1,4 Ω/Kubikzoll (0,55 Ω/cdcm) wäre die maximale zulässige Stromdichte $0{,}8 \cdot \frac{1}{1{,}4} \cdot 144 =$ rund 82 Amp/Quadratfuß (rund 900 Amp/qm). Es ist dies eine Stromdichte, die weit über die in der Praxis üblichen Grenzen hinausgeht. Es liegt daher keine Gefahr vor, daß der Elektrolyt oder das raffinierte Blei durch Lösen von Fremdmetallen aus der Anode verunreinigt wird. Die einzige Ausnahme bildet das Zinn. Diese Feststellungen beziehen sich natürlich nur auf Bleilegierungen, in welchen der Bleigehalt bei weitem überwiegt.

Bei der Verwendung von Legierungen von Blei mit anderen Metallen als Anode ist die Art des anderen Metalles und die Art seiner Verbindung mit dem Blei von einigem Einfluß auf das Verhalten und die Zusammensetzung des Schlammes und die darin zurückbleibende Bleimenge. Auch die Art der Betriebsführung hat einigen Einfluß, indem hohe Stromdichten einen höheren Bleigehalt im Schlamme bedingen als niedere. Allem Anscheine nach scheinen Verbindungen zwischen Kupfer und Blei im Rohmetalle nicht vorzuliegen. Legierungen von Kupfer und Blei geben einen Schlamm, der praktisch bleifrei ist. Legierungen mit 40 % Kupfer und 60 % Blei können leicht verarbeitet werden. Versuche, welche nach dieser Richtung von Dr. Kern durchgeführt wurden, sind im IX. Kapitel beschrieben.

Silber hält etwas Blei im Schlamme zurück. So ergaben z. B. Bleisilberlegierungen von der in Tabelle 22 angeführten Zusammensetzung sehr reines Kathodenblei und einen Schlamm mit nur 1,5 bezw. 2,1 % *Pb*. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch dieser Bleigehalt auf Verbindungen des Bleies mit Antimon und Wismut zurückzuführen ist.

Tabelle 22.

Metall	Prozent	Prozent
Pb	88,00	82,37
Ag	9,75	14,60
Cu	1,53	2,22
Sb	0,50	0,77
Bi	1,11	0,19

Übrigens hat Senn durch seine Versuche über die Raffination von Bleiplatinlegierungen nachgewiesen [1]), daß das Blei mit einigen Metallen auch Verbindungen eingeht, die beim Elektrolysieren der Legierungen als Anode nicht zerlegt werden. Die Legierung enthielt 10,10 % Platin und der Schlamm 70,45 % *Pb* und 0,16 % SiO_2. Bei einem anderen Versuche mit einer Legierung mit 10 % Platin blieb ein blätterig-kristallinischer Schlamm mit

1,08 % SiO_2. 65,30 % *Pb* und 32,93 % *Pt*,

entsprechend der Formel $PtPb_2$. Selbst wenn man mit der Spannung bis auf 3 Volt in die Höhe ging, so daß Sauerstoffentwicklung an der Anode auftrat, wurde die Verbindung nicht zersetzt. Es bildete sich Bleisuperoxyd, wahrscheinlich durch Fällung aus dem Elektrolyten.

Wismut hält etwa $^1/_6$, Antimon $^1/_4$ bis $^1/_5$ seines Gewichtes an Blei im Schlamme zurück. Diese Beträge können übrigens je nach den angewendeten Stromdichten sehr schwanken.

Tatsächlich scheinen die Verhältnisse so zu liegen, daß die Verbindungen des Bleies mit anderen Metallen zwar zersetzbar sind, diese Zersetzung aber nur langsam erfolgt. Je langsamer die Raffination vor sich geht, desto weniger Blei ist im Schlamme enthalten. Die maximale elektromotorische Kraft, welche im Raffinierbetriebe für die Zersetzung dieser Verbindungen in Frage kommt, kann im Durchschnitte nicht mehr als 0,05 und im Maximum 0,15 Volt betragen. Es ist ferner wahrscheinlich, daß einige dieser Verbindungen mit niederem Bleigehalte unter diesen Bedingungen beständig sind.

Bezüglich der elektrolytischen Zersetzung der Antimonide des Bleies führte der Verfasser die nachstehenden Versuche durch, welche von Interesse sein dürften. Es wurde eine Hartbleianode mit rund 18,8 % Antimon benutzt. Die Anodenfläche betrug 48 Quadratzoll (rund 3 qdcm).

---

1) Senn, *Z. f. Elektroch.*, 14. April 1905.

Tabelle 23.

Zeit	Dauer h	Ampere	Volt	Stromdichte in Ampere pro Quadratfuß	Quadratmeter	Gegen-elekromotorische Kraft
8	—	13	—	39	420	
8,30	—	10	0,61	30	323	
10,30	2,5	10,5	0,73	31,5	339	
11,30	3,5	10,5	0,73	31,5	339	
1,30	5,5	10,5	0,76	31,5	339	
3,10	5,5	10	0,77	30	323	
4	6,3	9	0,99	27	290	0,232
4,45	7	8	0,92	24	258	
5	7,5	5,5	0,56	16,5	178	0,232
9,30	24	1,5	0,53	4,5	48	0,304

Die gegenelektromotorische Kraft wurde als die Spannung am Voltameter beim Unterbrechen des Stromes abgelesen. Sie gibt uns ein Maß für die Affinität des Antimons im Schlamme zu größeren Bleigehalten, als im Schlamme enthalten sind. Eine Analyse des Rückstandes ergab einen Bleigehalt von 7,83 % Blei.

Die gleiche Anode wurde mit einer Stromstärke von 1 bis 2 Amp. weiter elektrolysiert. Die gegenelektromotorische Kraft stieg zum Schlusse auf 0,328 Volt, und der Rückstand wurde so brüchig, daß er auseinanderfiel. Die Bleiantimonverbindung war zum Schlusse nahezu vollständig zerlegt. Da der Unterschied im elektrolytischen Potential zwischen Blei und Antimon etwa 0,43 Volt beträgt, so ist die elektromotorische Kraft geringer, als für das Auflösen von Antimon erforderlich wäre.

Bei der normalen betriebsmäßigen Bleiraffination verfügen wir nur über Spannungen von 0,10 bis 0,15 Volt. Es können da also die Bleiantimonide auch nicht annähernd vollständig zersetzt werden.

Aus den in Tabelle 24 angeführten Legierungen erhielt Dr. Kern im Laboratorium des Verfassers reine Bleiniederschläge.

Tabelle 24.

Metall	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent
Pb	65,37	65,56	82,79	88,52
Bi	7,32	6,94	3,42	2,28
Sb	19,51	18,24	9,12	6,08
As	5,85	5,47	2,73	1,82
Ag	1,95	1,94	0,97	0,68
Cu	—	1,94	0,97	0,68

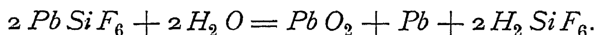
Bei den ersten beiden Legierungen mußte mit der verhältnismäßig niederen Stromdichte von 4 Amp/Quadratfuß (43 Amp/qm)

und dünneren Anoden gearbeitet werden. Diese hielten sechs Tage oder, was auf das gleiche herauskommt, hätten alle sechs Tage gereinigt werden müssen. Der Schlamm von diesen Rohanoden enthielt 5,30 % Blei neben Wismut, Silber, Kupfer, Antimon und Arsen. Mit den zweiten beiden Legierungen konnte ohne Reinigen der Anoden zehn Tage ununterbrochen gearbeitet werden. Die gegenelektromotorische Kraft betrug zum Schlusse 0,07 Volt.

Eine seinerzeit von Senn ausgearbeitete Tabelle gibt einen guten Anhalt über die Mengen Blei, welche von Antimon, Kupfer und Wismut zurückgehalten werden (Tabelle 25).

Bei den gewöhnlich zur Raffination kommenden Rohbleisorten ist die im Schlamme zurückbleibende Bleimenge ganz gering. Rechnet man im Mittel mit 60 Pfund (27,2 kg) Schlamm pro Tonne Blei und einem Bleigehalt von 12 % im Schlamme, was einem guten Durchschnitte entspricht, so beträgt das Blei im Schlamme nur 7,2 Pfund (3,26 kg) = etwa 0,33 % des Gesamtgewichtes.

Von Interesse ist auch die Elektrolyse der kieselfluorsauren Bleilösung mit unlöslichen Anoden. In diesem Falle wird Blei an der Kathode und Bleisuperoxyd an der Anode niedergeschlagen, so daß Kieselfluorwasserstoffsäure frei wird.



$$2\,PbSiF_6 + 2\,H_2O = PbO_2 + Pb + 2\,H_2SiF_6.$$

Diese Reaktion kann z. B. verwertet werden, wenn man aus irgend einem Grunde gezwungen ist, den Prozentgehalt an Blei in der Lösung herabzusetzen.

Es wurde versucht, das gleiche Prinzip für die Herstellung von Akkumulatoren zu verwenden, doch sind die bezüglichen mechanischen Schwierigkeiten noch zu überwinden. Den erwähnten Vorgang könnte man natürlich auch verwenden, wenn man für eine Aufarbeitung des Elektrolyten das Blei zu entfernen hätte. Die übrigbleibende Lösung müßte dann abdestilliert oder auf einem anderen Wege gereinigt werden.

Auf Grund der Erfahrungen auf dem Gebiete der elektrolytischen Kupferraffination hatte man natürlich auch beim Blei vom Anfange an der Reinigung des Elektrolyten große Aufmerksamkeit geschenkt und für diese Zwecke eine Reihe von Reinigungsverfahren vorgeschlagen. Jetzt wissen wir jedoch, daß bei den gewöhnlichen Rohbleisorten die Reinigung des Elektrolyten gar nicht in Frage kommt. Die einzigen verunreinigenden Metalle aus den Anoden, welche sich im Elektrolyten anhäufen können, sind Eisen, Zink, Nickel und Kobalt. Von dem Eisen, welches an und für sich nur in geringer Menge vorkommt, bleibt der größte Teil im Schlamme,

Tabelle 25.

Nr.	Anode enthält Prozent	Ampere	Stromdichte in Amp. pro Quadratdezimeter	Stromdichte in Amp. pro Quadratfuß	Dauer des Versuches h	Gefällt Blei Gramm	Schlammgewicht Gramm	Der Bleiniederschlag enthält Prozent	Schlammanalyse in Prozent Pb	Cu	Bi	Sb	SiO_2	F	Elektrolyt
27	0,92 *Cu*	0,5	0,59	5,7	29,0	55,9	1,64	kein *Cu*	—	23,41					9 % *Pb*, 11 % freie H_2SiF_6, fallend auf 4,83 % *Pb* und 8,56 % freie Säure.
28	0,92 „	0,9	1,07	10,2	24,0	83,3	0,87	„ „	—	36,31	—	—	28,47		
29	1,006 „	1,3	1,55	14,9	18,0	90,2	3,11	„ „	—	19,47					
30	1,006 „	2,0	2,30	20,2	9,0	69,4	1,10	„ „	10,03	57,96	—	—	25,12		
31	12,0 *Bi*	0,5	0,59	5,7	24,0	48,3	—	„ *Bi*	—	—	70,49				
32	12,0 „	0,9	1,07	10,2	7,25	25,0	12,72	„ „	—	—	42,46				
33	12,0 „	1,3	1,55	14,9	11,0	55,1	12,60	„ „	—	—	35,44				
34	26,67 „	0,9	1,07	10,2	17,0	59,0	13,25	„ „	12,4	—	83,97	—	1,82		
35	26,67 „	1,3	1,55	14,9	16,5	82,6	36,38	0,94 „	34,83	—	60,15	—	1,26		
36	10,03 *Sb*	0,5	0,59	5,7	30,0	57,9	8,58	kein *Sb*	—	—	—	67,71	—	0,9	9 % *Pb*, 11 % freie Säure, fallend auf 2,48 % *Pb* und 11,5 % freie Säure.
37	10,03 „	0,9	1,07	10,2	8,5	29,5	5,19	„ „	—	—	—	47,52	1,04		
38	10,03 „	1,3	1,55	14,9	2,0	110,3	18,52	0,13 „	—	—	—	53,47			
39	9,81 „	1,3	1,55	14,9	18,0	90,3	10,43	0,05 „	—	—	—	45,00			
45	10,01 *Pt*	0,28	0,59	5,7	16,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

und die übrigen drei Metalle kommen nur in Spuren vor. Die Gesamtmenge an diesen Metallen, welche in Lösung geht, dürfte 0,01 % nicht übersteigen. Der Verlust an Elektrolyt (0,3 Kubikfuß = 8,5 Liter pro Tonne raffinierten Bleies) läßt an diesen Metallen, wenn 0,01 % in Lösung gehen, höchstens einen Maximalgehalt von 1,07 % in der Lauge zu. Dieser Gehalt ist zu gering, um irgendwie störend zu sein.

Die Herstellung ganz reinen Elektrolytbleies wurde von Dr. Kern und dem Verfasser in einer Arbeit über das „Bleivoltameter" beschrieben und sei nachstehend als von Interesse wiedergegeben[1]):

Die Lösung wurde auf 17 g $PbSiF_6$ und 7 g freie H_2SiF_6 in 100 ccm verdünnt. Hierauf wurde 1 g in heißem Wasser gelöste Gelatine auf 2000 ccm der Lösung zugesetzt. Um die Lösung von allen Metallen sicher zu befreien, die mit dem Blei ausfallen könnten, wurde sie einige Tage mit Anoden aus raffiniertem Blei elektrolysiert. Die Anoden waren in eine doppelte Lage von reinem Leinen eingeschlagen, um zu verhindern, daß die Verunreinigungen abfallen und im Elektrolyten herumschwimmen. Der geringe Betrag an gelösten Verunreinigungen des Elektrolyten war auf das bei Herstellung der Lösung verwendete Bleiweiß zurückzuführen. Die Elektrolyse wurde vier Tage bei Temperaturen zwischen 17 und 57 ° C. und Stromdichten von 10 bis 12 Amp/Quadratfuß (108 bis 130 Amp/qm) fortgesetzt. Es blieb eine kleine Menge Anodenschlamm zurück. Um zu verhindern, daß dieser sich an der Luft oxydiert und in Lösung geht, war geschmolzene Vaseline auf die Oberfläche des Elektrolyten gegossen. Der Kathodenniederschlag war weich, dicht und nicht kristallinisch.

Nach dieser Reinigung des Elektrolyten wurden 800 g absolut reines Blei elektrolytisch gefällt, wobei ebenfalls in Leinen eingeschlagene Platten von raffiniertem Blei als Anoden dienten. Das an der Kathode niedergeschlagene Blei wurde hierauf nochmals durch Polwechsel an neuen Kathoden niedergeschlagen. Auch hier war die Lösung durch eine Vaselineschicht vor Oxydation und Luftzutritt geschützt. Das erhaltene Blei wurde umgeschmolzen, in Platten gegossen und zu Blechen von $^1/_{32}$ bis $^1/_{16}$ Zoll (0,8 bis 1,6 mm) verwalzt. Diese Bleche wurden in Streifen von geeigneter Größe geschnitten und als Anoden im Bleivoltameter verwendet, wobei sie sich bei der Elektrolyse ohne Rückstand lösten.

---

1) Trans. Americ. Electrochem. Society 6, 67.

II. Kapitel.

Chemie der Schlammbehandlung.

Der Bleischlamm enthält ursprünglich an Metallen: Blei, Kupfer, Gold, Silber, Wismut, Antimon und Arsen, ferner Schwefel und gelegentlich auch andere Elemente, wie Zinn, Selen und Tellur. Tabelle 26 enthält eine Reihe von Schlammanalysen. Der Zweck der Schlammverarbeitung ist die Wiedergewinnung von Gold und Silber, doch sind auch Wismut, Antimon, Kupfer und Blei wertvoll und sollen gewonnen werden.

Es gibt verschiedene Wege für die Weiterverarbeitung des Schlammes, welche auf den chemischen und physikalischen Eigenschaften der verschiedenen, in Betracht kommenden Metalle beruhen.

An solchen Verfahren wären anzuführen: Destillation, Amalgamation, das Verschmelzen zu Legierungen mit darauffolgender chemischer oder elektrochemischer Behandlung der Legierung, Verschmelzen zu Rohmetall und Schlacke, Verschmelzen zu Stein und Schlacke, direkte elektrolytische Raffination des Schlammes, trockene Chlorierung und Trennung der Chloride durch Destillation, und noch eine ganze Reihe sonstiger chemischer und elektrochemischer Behandlungsarten auf nassem Wege.

Destillation. Die für die Destillation der in Frage kommenden Metalle erforderliche Temperatur könnte in einem elektrischen Ofen leicht erzielt werden, und dem Anscheine nach müßte dies der einfachste Weg für eine Trennung sein. Der Kraftbedarf wäre nicht bedeutend. Störend ist jedoch, daß die Siedepunkte der drei Hauptmetalle: Blei, Antimon und Silber zu nahe aneinander liegen. Daß nach den Bestimmungen von V. Meyer das Antimon erst bei 1600 ^{0} siedet, erscheint zunächst befremdend, da man in der Schmelztechnik das Antimon immer als ein flüchtiges Element ansieht. Seine Flüchtigkeit beim Schmelzen beruht jedoch auf dem niederen Siedepunkte seines Oxydes. Dem Verfasser gelang es nicht, dieses Metall im Kohletiegel und Anthrazitfeuer zu verflüchtigen, trotzdem hierbei Stahlschmelzhitze sicher erreicht war.

Tabelle 26.

Schlammanalysen.

Nr.	Provenienz der Anoden	*Cu* Proz.	*Ag* Proz.	*Sb* Proz.	*As* Proz.	*Pb* Proz.	*Bi* Proz.	*S* Proz.	*Fe* Proz.	*Au* pro Tonne Unzen	*Au* pro Tonne Gramm	*Se* Proz.	*Te* Proz.	Literaturquelle
1	Blei aus Trail B. C.	8,83	28,15	27,10	12,42	17,05	0	—	1,27	—	—	—	—	Trans. Americ. Inst. Min. Eng. 1904, 182.
2	Desgl.	22,36	23,05	21,16	5,40	10,62	0	—	1,12	—	—	—	—	Ebendas., 182.
3	Blei aus Monterey, Mex.	1,90	32,11	29,51	9,14	9,05	Spur	—	0,49	29,1	905	—	—	Ebendas., 183.
4	Mexikanisches Blei	9,30	4,70	25,32	44,58	10,30	0,52	—	—	—	—	—	—	Ebendas., 183.
5	Desgl.	6,38	3,90	50,16	15,23	5,30	19,74	0	0	—	—	—	—	Originalangabe.
6	Blei aus Trail B. C.	1,40	31,62	35,71	4,91	9,57	—	—	—	180,33	5608	—	—	Mines and Minerals **25**, 288 (1905).
7	Desgl.	6,60	32,21	24,60	2,20	12,60	—	—	—	81,99	2550	—	—	Ebendas., 288.
8	Reichblei vom Parkes-Verfahren	12,56	78,45	4,12	—	3,00	0,88	—	—	—	—	—	—	Originalangabe.
9	Blei aus Trail B. C.	7,10	29,20	30,50	6,10	10,20	—	—	—	—	—	—	—	Desgl.
10	Desgl.	7,70	31,90	37,60	2,80	12,60	—	—	—	—	—	—	—	Desgl.
11	Blei von der El Doctor Mine, Mexiko	7,82	2,44	75,34	0,24	12,23	1,95	—	—	—	—	—	—	Desgl.
12	Blei aus Trail B. C.	9,50	17,10	25,91	5,96	14,50	—	—	—	34,50	1073	—	—	Private Mitteilung.
13	Blei aus Chrome, N. J.	5,47	21,94	32,67	0,51	9,43	9,71	—	—	—	—	Spur	0,59	Desgl.
14	Kupfer, Konverteranoden aus Montana	41,00	24,00	—	—	—	—	—	—	18,0	560	—	—	Trans. Americ. Inst. Min. Eng. 1904, 310.
15	Kupfer, Flammofenanoden aus Montana	18,00	51,40	—	—	—	—	—	—	38,0	1182	—	—	Ebendas.
16	Kupfer, Boston and Montana	57,00	14,80	2,00	2,60	5,26	5,70	—	—	—	—	2,0	1,0	Originalangabe.
17	Desgl.	53,29	12,90	3,30	1,15	Spur	1,55	11,96	—	—	—	0,26	1,97	Desgl.

Moissan und Watanabe[1]) haben versuchsweise eine Reihe von Legierungen destilliert. Die Zusammensetzung dieser Legierungen war die nachstehende: Nahezu gleiche Teile Kupfer und Silber, 64 % Zinn und 35 % Silber, 53 % Blei und 46 % Silber.

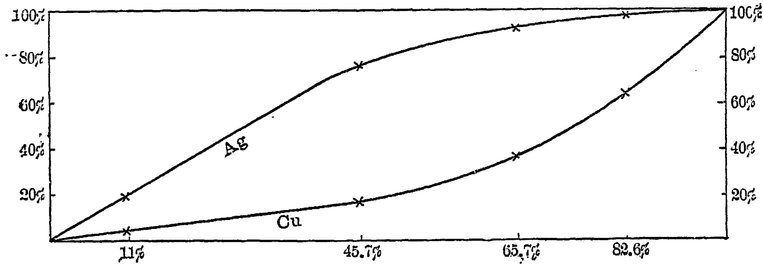


Fig. 7.

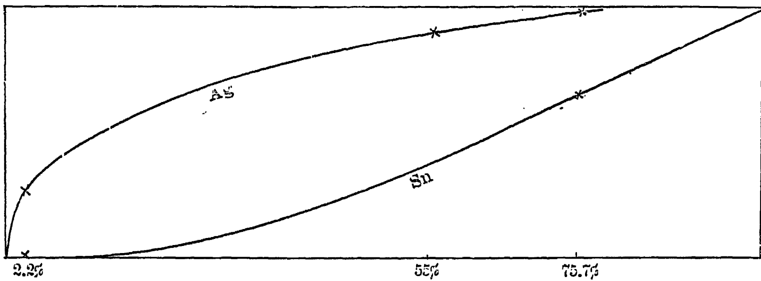


Fig. 8.

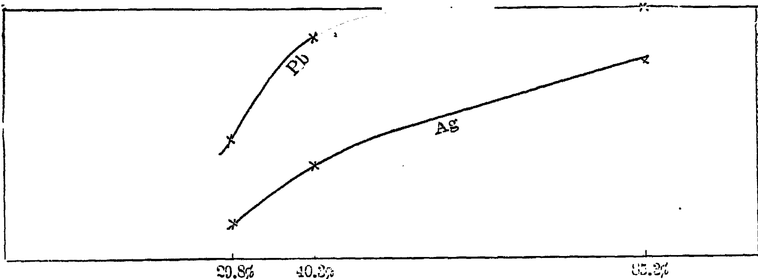


Fig. 9.

Die Legierungen wurden verschieden lange im elektrischen Ofen erhitzt und die zurückbleibenden Metalle gewogen und untersucht. Die Resultate hat Verfasser graphisch in den Kurven der Fig. 7, 8 und 9 niedergelegt. Die letzten beiden Figuren beruhen nur auf je drei Bestimmungen, so daß die Kurven nicht ganz die richtige

1) Compt. rend. **144** [1], Nr. 11, 16 (1907).

Form haben dürften. Man ersieht daraus, daß durch Destillation keine vollständige Trennung der Metalle möglich ist.

Amalgamation. Blei, Kupfer, Gold, Silber und Wismut amalgamieren sich leicht, während Arsen und Antimon vom Quecksilber nicht aufgenommen werden. Es könnte also auf diesem Wege eine Trennung nach Metallgruppen möglich erscheinen. Frischer, noch nicht oxydierter Schlamm wurde mit Quecksilber und etwas kieselfluorwasserstoffsaurem Elektrolyten in einem Mörser verrieben. Das Quecksilber nahm einen Teil des Silbers, Goldes, Kupfers und Bleies auf, doch war die Trennung lange keine vollständige. Es ist anzunehmen, daß die metallischen Arsenide, Antimonide und sonstigen, im Schlamme anwesenden Verbindungen durch das Quecksilber nicht zersetzt werden und zu beständig sind. Selbst nach dieser Trennung durch Amalgamation macht die weitere Trennung der im Amalgam enthaltenen Metalle erhebliche Schwierigkeiten. Man könnte das Amalgam abtreiben oder ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Kupfer, Blei, Silber und Wismut anwenden.

Schmelzen zu Legierungen. Der Anodenschlamm ist im trockenen Zustande leichter oxydierbar, und bei manchen Schlammsorten tritt beim Trocknen Selbstentflammung ein. Es bedarf also einer gewissen Vorsicht, wenn man den Schlamm ohne Oxydation einschmelzen will. Für Versuchszwecke kommt man zum Ziele, wenn man den Schlamm noch feucht in den Tiegel gibt und diesen während des Schmelzens zudeckt. Selbst dann ist der entweichende Wasserdampf imstande, den Schlamm, insbesondere das Antimon zum Teile zu oxydieren. Es wurde aber noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, daß Wasserdampf fein verteiltes Antimon unter Wasserstoffentwicklung oxydiert. Manche Schlämme mit verhältnismäßig niederem Bleigehalt und z. B. 10 % Antimon schmelzen mit geringer oder gar keiner Schlackenbildung glatt zu einer Legierung zusammen.

In Legierungen, welche mit schwefelsäure- oder flußsäurehaltigen Lösungen behandelt werden sollen, ist ein Bleigehalt mit Rücksicht auf die Unlöslichkeit der bezüglichen Salze am ehesten störend. Es ist daher wünschenswert, das Blei beim Einschmelzen des Schlammes zu verschlacken. Bei Schlämmen aus gewöhnlichen Rohbleisorten gelingt dies leicht, wenn man den frischen, auf dem Filter möglichst trocken gepreßten Schlamm mit genügend konzentrierter HCl mengt, um das Blei in Bleichlorid umzusetzen. Enthält der Schlamm z. B. 12 % Blei, so benötigt man 12 Gewichtsprozente 40prozentige HCl. Es ist von Vorteil, eine geringe Menge

eines Reduktionsmittels, z. B. etwas Mehl, zuzusetzen. Schmilzt man diese feuchte Mischung im Tiegel ein, so erhält man eine Legierung, welche Silber, Gold, Wismut, einen kleinen Teil des Kupfers und einen großen Teil des Antimons enthält. In die Schlacke gehen Bleichlorid und Antimonoxyd, während der Abstrich aus Schwefelkupfer und Schwefelblei besteht. Schlacke und Abstrich gehen natürlich zum Rohbleiflammofen zurück, wo deren Metallgehalt gutgebracht wird, während die erhaltene Legierung chemisch oder elektrolytisch raffiniert werden kann. Bei einem Versuche versagte das beschriebene Schmelzverfahren, die Salzsäure verdampfte und kein Bleichlorid entstand. Bei diesem Versuche handelte es sich um einen schweren Anodenschlamm aus einem sehr antimonhaltigen Rohblei.

Als zweites Beispiel sei ein leichter wismuthaltiger Schlamm angeführt. Dieser wurde ausgewaschen, und ergab die Feuchtigkeitsbestimmung ein Trockengewicht von 300 g. Dieser Schlamm wurde mit 100 g Bleichlorid, etwa 30 ccm konzentrierter HCl und einigen Gramm Weinsteinsäure als Reduktionsmittel zusammengemischt. Das Gemenge wurde in Partien in einen kleinen, auf Rotglut erhitzten Tiegel eingetragen. Die verbrennende Weinsteinsäure und Arsendämpfe gaben eine beträchtliche Rauchentwicklung. Es wurden 135 g Metall und etwa 140 g Schlacke erhalten. Etwas Schlacke hatte der Tiegel aufgesogen. Im Tiegel blieben etwa 20 g Abstrich zurück, die wie Bleiglanz aussahen.

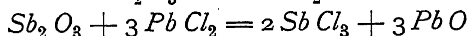
Die Analyse der Schlacke ergab 9 % Antimon, 1 % Eisen, Spuren von Wismut und Arsen, 1 % Kupfer und als Rest zum größten Teile Bleichlorid. Das Metall enthielt 30,2 % Silber, eine Spur Blei, 2,5 % Kupfer und 13,0 % Wismut. Der nicht näher bestimmte Rest bestand zum größten Teile aus Antimon.

Bei einem anderen Versuche wurden 224 g Schlamm (Trockengewicht) mit HCl, aber ohne Zusatz von Bleichlorid, geschmolzen. Man erhielt 82 g Metall und 75 g Schlacke.

Eine Trennung des Bleies ist also zu erreichen, da alles Wismut und gegen 80 % des Antimons in den Regulus gehen.

Da geschmolzenes Bleichlorid als Elektrolyt für die Metallfällung sehr gut geeignet ist, wurde die Schlacke bei Rotglut mit Kohleelektroden elektrolysiert.

Vorhanden sind Sb_2O_3 und $PbCl_2$. Da die Reaktion



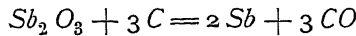
$$Sb_2O_3 + 3\,PbCl_2 = 2\,SbCl_3 + 3\,PbO$$

nur unter Energieverlust vor sich geht, so ist nicht anzunehmen, daß sie eintritt. Die Bildungswärmen der in Rede stehenden Verbindungen sind:

$$Sb_2O_3 = 166900 \text{ g/Kal.}$$
$$3\,PbCl_2 = 251700 \text{ „}$$
$$418600 \text{ g/Kal.}$$

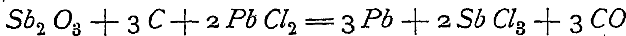
$$2\,SbCl_3 = 182800 \text{ g/Kal.}$$
$$3\,PbO = 152400 \text{ „}$$
$$335200 \text{ g/Kal.}$$

Eine Reduktion mit Kohle sollte also eher metallisches Antimon als Blei geben, da die Reaktion



$$Sb_2O_3 + 3\,C = 2\,Sb + 3\,CO$$

79420 g/Kal., die Reaktion



$$Sb_2O_3 + 3\,C + 2\,PbCl_2 = 3\,Pb + 2\,SbCl_3 + 3\,CO$$

hingegen 146320 g/Kal, also mehr, beansprucht.

Die Reduktion mit Kohle könnte nur bei mittleren Temperaturen stattfinden, da die Reaktionen bei niederer Temperatur stark endothermisch verlaufen, bei hohen Temperaturen die Flüchtigkeit des Bleichlorids und Antimonoxyds zu groß ist. Die elektrolytische Reduktion mit Kohleelektroden, bei welchen sich die gleichen Reaktionen abspielen, wurde mit einigem Erfolge versucht. Es wurden mit hoher Stromausbeute 18 g Metall reduziert, welches 14,5 % Silber, 4,7 % Kupfer, 39,0 % Blei und 40,0 % Antimon enthielt.

Der hohe Silbergehalt ist darauf zurückzuführen, daß entweder Metallkörner in der Schlacke verstreut waren oder Silber aus dem Abstriche reduziert worden ist. Der Silbergehalt in letzterem war relativ niedrig und betrug 5,85 % des Gesamtsilbers. Wahrscheinlich war beim ersten Schmelzen die Hitze nicht hoch genug, um die Schlacke gut dünnflüssig zu machen. Es war nur bei Rotglut gearbeitet worden.

Die Weiterverarbeitung der erhaltenen Legierung sowie ähnlicher künstlich hergestellter Gemische wurde auf verschiedene Weise, naß und trocken, versucht.

Für eine Chlorierung haben wir bezüglich der in Frage kommenden Metalle die Bildungswärmen für die einzelnen Chloride zu berücksichtigen. Es sind dies die folgenden:

Tabelle 27.

Chloride	Gramm-Kal.
$\frac{1}{2}$ $PbCl_2$	41 950
$CuCl$	35 400
$\frac{1}{3}$ $SbCl_3$	30 467
$\frac{1}{3}$ $BiCl_3$	30 233
$AgCl$	29 000

Wismut bildet auch ein Dichlorid, dessen Bildungswärme wahrscheinlich etwas höher liegt. Es würde also das Chlor aller Voraussicht nach zuerst das Kupfer und dann das Wismut chlorieren. Beim Einleiten von Chlor in das in einem Tiegel enthaltene Metallgemisch trat aber zuerst eine große Menge von flüchtigem $SbCl_3$ auf, was weder gewünscht, noch erwartet wurde.

Die Bildungswärme für Kupferchlorid aus Chlorür ($CuCl + Cl = CuCl_2$) beträgt 16000 g/Kal. Demgemäß müßte sich Kupferchlorid der Legierung gegenüber wie ein Chlorierungsmittel verhalten. Für Versuchszwecke könnte man dieses Chlorid bequemer handhaben und besser regulieren wie einen Chlorzusatz. Der Verfasser schmolz eine Legierung von nachstehender Zusammensetzung ein:

Antimon	65,2 %,
Kupfer	13,2 „
Wismut	21,6 „

Das Gemisch wurde in einen Porzellantiegel eingefüllt, mit etwas $PbCl_2$ und $NaCl$ zugedeckt und mit 55,5 % wasserfreiem $CuCl_2$ versetzt. Diese Menge hätte genügen müssen, das Kupfer der Legierung zu $CuCl$ und das Wismut zu $BiCl_2$ zu chlorieren. Es kam jedoch zu keiner derartigen Reaktion, sondern es trat nur eine große Menge von Antimonchlorid auf. Die resultierende Legierung enthielt 31,5 % Kupfer und 19 bis 20 % Wismut, die Schlacke 38 % Kupfer.

Im allgemeinen wurde gefunden, daß die Ausfällung eines Metalles durch ein anderes in feuerflüssigen Schmelzen sehr durch die Bildung von Verbindungen zwischen den in der Legierung enthaltenen Metallen beeinflußt wird. Die Reaktionen verlaufen selten glatt und entsprechen nicht nimmer den durch die Verbindungswärmen gegebenen Voraussetzungen.

Trockene Chlorierung des Schlammes. Die im Schlamme enthaltenen Metalle können auch durch Überführung in Chloride und fraktionierte Destillation getrennt werden.

Tabelle 28.

Chloride	Formel		Grad C.
Arsenchlorür . . .	$AsCl_3$	siedet bei	134
Antimonchlorür . .	$SbCl_3$	„ „	223
Wismutchlorür . . .	$BiCl_3$	„ „	435
Kupferchlorür . . .	$CuCl$	„ „	1000
Bleichlorid	$PbCl_2$	„ „	Weißglut

Für die Überführung in Chloride ist es natürlich nicht notwendig, den Schlamm erst zu schmelzen, sondern man kann ihn direkt mit Chlor behandeln.

Bei einem Versuche wurden 250 g Schlamm mit

Kupfer	12,5 %
Wismut	20,0 „
Arsen	15,7 „
Antimon	11,3 „
Silber	18,3 „
Blei	10,0 „

in einer Flasche mit Chlor behandelt. Es destillierten 133 g an Chloriden über, doch wurde der Schlamm von dem Chlorgas nicht genügend durchdrungen. Es unterliegt keinen Schwierigkeiten, auf diesem Wege Arsen und Antimon als Chloride zu entfernen und Blei, Kupfer und Wismut als Chlorverbindungen im Rückstande zu lassen, eventuell auch, wenn gewünscht, das Wismut mit überzutreiben.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Arsen in der Kälte wird genügend Wärme entwickelt, um das Chlorür zu verdampfen, doch fehlen die elektrothermischen Unterlagen, um den erreichten hohen Hitzegrad festzustellen. Die Einwirkung auf die anderen Metalle ist ebenso heftig. Arbeitet man also mit halbwegs größeren Quantitäten Schlamm und der entsprechenden Menge Chlor, so braucht man von außen keine weitere Wärme zuzuführen, um Arsen, Antimon und Wismut überzutreiben.

Die Temperatur dürfte unter dem Siedepunkte der Chlorverbindungen des Bleies und Kupfers bleiben. Der gold- und silberhaltige Regulus bleibt, neben etwas kupferchloridhaltiger Schlacke, geschmolzen zurück. Ein derartiges Verfahren ist nicht gerade als ganz neu anzusehen. Die Chlorierung von Gold zur Entferung des Silbers und unedler Metalle wurde schon vor Jahren (seit 1867) mit Erfolg nach Angaben von F. B. Miller in der Münze in Sidney eingeführt [1]). Den Angaben nach wurden Tontiegel verwendet, welche man vor dem Gebrauche durch Eintauchen in heiße, konzentrierte Boraxlösung undurchlässig für Chlorsilber machte.

Das für die Chlorierung erforderliche Chlor könnte man durch Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorides darstellen, welche Verbindung vielleicht von allen geschmolzenen Salzen am leichtesten

1) Rose, Metallurgy of Gold, S. 441; Eißler, Metallurgy of Gold, S. 615.

durch Elektrolyse zu zersetzen ist. Das Verfahren wurde betriebsmäßig nie durchgeführt, weil Bleichlorid kein normales Rohprodukt ist. Die bei der Chlorierung des Schlammes sich bildenden Chloride des Kupfers, Silbers, Antimons und Wismuts sind aber durch Blei reduzierbar, so daß man die entsprechenden Metalle und Blei als Nebenprodukt erhält.

Eine Schwierigkeit liegt in der Aufbewahrung des Chlors. Die elektrolytische Anlage müßte ununterbrochen betrieben werden, während man das Chlor nur zeitweise benötigt. Dies ist wahrscheinlich mit einer der Gründe, warum in der Metallurgie die Chlorierung nicht in ausgedehnterem Umfange in Anwendung ist. Der Verfasser glaubt, daß ein einfacher Weg für die Aufbewahrung des Chlors darin bestehen würde, es in Chlorschwefel umzusetzen und daraus durch Erwärmen das Chlor wieder abzuscheiden. Bei Temperaturen unter 30 ⁰ C. erhält man beim Sättigen von Schwefel mit Chlor die Verbindung SCl_4. Bei 6 ⁰ C. erhält man SCl_2, bei 139 ⁰ C. SCl. Der Schwefel und seine Chloride absorbieren bei geeigneter Temperatur das Chlor sehr leicht. In einem Vortrage über seinen chlorierenden Schmelzprozeß hat Ashcroft[1]) Anordnungen für den Transport und das Trocknen des Chlors beschrieben. Bei Gegenwart von Schwefel kann das Trocknen des Chlors wegfallen, da Chlorschwefel Wasser zersetzt. Das aus Chlorschwefel abgetriebene Chlor wird etwas Schwefel enthalten. Dieser Umstand kann jedoch nur erwünscht sein, da einige Metalloxyde durch Chlorschwefel leicht in Chloride umgewandelt werden. Dies ist z. B. sogar bei Kieselsäure und Tonerde der Fall.

Von den Chloriden des Antimons und Wismuts ist letzteres leicht zu Metall reduzierbar, und braucht man es nur mit geschmolzenem Blei zu behandeln. Antimonchlorür siedet unter dem Schmelzpunkte des Bleies und auch unter dem des Antimons, man müßte es also in Dampfform in das geschmolzene Blei einleiten.

Es wurde vorgeschlagen[2]), den Schlamm bei Gegenwart von Wasser mit Chlor zu behandeln, um Arsenchlorür, Antimonchlorür und Wismutchlorid in Lösung zu bringen. Bleichlorid und Kupferchlorür sollten in den Niederschlag gehen. Die Chlormenge sollte nicht hinreichend sein, um auch Silber und Gold zu chlorieren. Dies ist möglich, da die bezüglichen Bildungswärmen für Silber und insbesondere für Gold niedrig sind. Nach der Filtration sollten Arsen-

---

1) Electrochem. and Metall-Industry 4, 96 (1906).
2) Betts, Amerik. Pat. 712640 vom 4. November 1902.

und Antimonchlorür mit dem übrigen Wasser abgedampft werden. Aus dem Rückstande könnte mit heißem Wasser das Bleichlorid ausgezogen werden. Die Destillation von antimonchlorürhaltigen Lösungen geht aber nicht so glatt vor sich, als man nach den Beschreibungen annehmen könnte. Es tritt Zerfall in Oxyd und Chlorwasserstoffsäure ein, wenn man keinen großen Überschuß an *HCl* anwendet. Bei der Ausführung in größerem Maßstabe dürfte die Apparatenfrage Schwierigkeiten machen. Die trockene Chlorierung ist jedenfalls überlegen, da die Reaktionswärme für die Destillation genügt und die Apparatenfrage in diesem Falle keine Schwierigkeiten bereitet.

Direktes Schmelzen mit Soda. Die meisten Schlämme, welche von gewöhnlichen Rohbleisorten abfallen, oxydieren sich beim Trocknen und Erhitzen sehr rasch, so daß sie sintern und ihrer Zusammensetzung entsprechend gelb werden. Die Oxydation kann in zweierlei Richtung vor sich gehen. Bei langsamer Oxydation bei niederer Temperatur erhält man ein schwarzes, zartes Pulver. Ist die Temperatur hoch genug, um den Schlamm rasch zu oxydieren, und enthält dieser beträchtliche Mengen Antimon, z. B. 40 bis 50 %, so tritt zwar keine wesentliche Sinterung ein, doch erhält man ein hauptsächlich aus Antimonsäureanhydrid bestehendes und schwer weiter zu verarbeitendes gelbes Produkt. Es ist unlöslich in Säuren und unschmelzbar. Mit Soda schmilzt es nur bei hoher Temperatur. Mit gepulverter Kohle erhitzt, läßt es sich zu dem sehr leicht schmelzbaren Anhydrid der antimonigen Säure reduzieren. Zu dem gleichen Ziele gelangt man, wenn man das Pentoxyd mit rohem, noch unoxydiertem Schlamme erhitzt.

Der Schlamm in Trail enthält etwa 30 % Antimon, 20 % Silber, 10 % Kupfer, 6 % Arsen, 10 % Blei und etwas Gold.

Das von den Canadian Smelting Works ausgearbeitete und noch jetzt betriebene Verfahren wird wie folgt beschrieben:

Es war ursprünglich beabsichtigt, den Schlamm mit Ätznatron und Soda auszukochen, um das Antimon zu lösen[1]), die Lösung durch einen Luftstrom zu oxydieren und den Rückstand in einem mit Magnesia ausgekleideten Flammofen auf ein goldhaltiges Rohmetall zu verschmelzen. Das Antimon löste sich jedoch nur in sehr geringer Menge, so daß dieses Stadium des Prozesses fortgelassen und der Schlamm direkt eingeschmolzen wurde. Es ist auf diesem Wege schwierig, das Kupfer zu entfernen. Man half sich einiger-

1) Mines and Minerals **25**, 28 (1905).

maßen damit, daß man beim Schmelzen des Bleies zu Anoden das Gekrätz vorher möglichst vollständig abschöpfte.

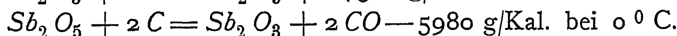
Der Schlamm wird in eiserne Faßwagen oder Hunde eingeleert und zu einem großen, dünnwandigen Ziegelofen gefahren, welcher durch Kohlenfeuer auch von außen erhitzt werden kann. Ist der Schlamm gut trocken, so wird er in eine gemauerte, mit guten Abzügen versehene Abteilung gestürzt, wo er geglüht und geröstet wird und Arsendämpfe in großer Menge entweichen. Nach der Oxydation wird er im Flammofen mit Soda zu goldhaltigem Rohmetall niedergeschmolzen. Die Schlacke enthält im Durchschnitt 30 bis 40 % *Sb*, 5 bis 8 % *Cu*, 10 bis 15 % *Pb*, eine beträchtliche Menge Kieselsäure und 200 bis 600 Unzen Silber pro Tonne (0,62 bis 1,86 %). Die Raffinerie in Trail benutzt dieses Verfahren nur vorläufig, bis ihre Versuche zur Ausarbeitung einer besseren Arbeitsweise weiter vorgeschritten sind.

Der erforderliche Oxydationsgrad schwankt mit den unvermeidlichen Änderungen in der Zusammensetzung und im Röstgrade des Schlammes. Man reguliert durch Zusätze von Kohlenstaub oder Salpeter, je nach Bedarf, zur Schmelze im Ofen. Dieses Schmelzverfahren ist mit Rücksicht auf die hohen erforderlichen Temperaturen und die Metallverluste nicht befriedigend. Es werden auch, mit Ausnahme von Kupfer, keine Nebenprodukte in marktfähiger Form gewonnen.

Bei diesem Verfahren verschlackt das Antimon wahrscheinlich zum Teil als Sb_2O_5 in Verbindung mit etwas Soda, zum Teil als Sb_2O_3.

Verschmelzen ohne Flußmittel, Verschlacken des Antimons als Sb_2O_3. Antimontrioxyd schmilzt schon unter Rotglut, wird jedoch bei Berührung mit Luft oder oxydierenden Gasen rasch teigig und endlich unschmelzbar. Der Grund dafür liegt in der Leichtigkeit, mit der die Reaktion $Sb_2O_3 + O_2 = Sb_2O_5$ vor sich geht. Rührt man Kohlenpulver oder gemahlenes Antimon in die Schmelze ein, so tritt wieder Reduktion ein, und man erhält wieder das leicht schmelzbare Trioxyd:


$$Sb_2O_3 + 2\,O = Sb_2O_5 + 64300 \text{ g/Kal. bei } 0\,^0\text{ C.}$$


$$Sb_2O_5 + 2\,C = Sb_2O_3 + 2\,CO - 5980 \text{ g/Kal. bei } 0\,^0\text{ C.}$$

Bei 700° ist die zweite Reaktion noch schwach endothermisch, doch verläuft sie genügend leicht. Es ist möglich, daß beim Kohlezusatz ein Teil der Reduktion auf das entstehende *CO* zurückzuführen ist, wobei Wärme frei wird. Mit frischem, nicht oxydiertem Schlamme kann man die Reduktion natürlich gerade so gut durchführen.

Schmilzt man nur teilweise oxydierten oder ein Gemisch von gründlich oxydiertem und frischem Schlamme ein und hält während des Schmelzens jeden Überschuß an oxydierenden Gasen sorgfältig ab, so erhält man eine schwarze, glasige und äußerst leicht schmelzbare Schlacke und ein Rohmetall, welches das Silber und, je nach der vorhandenen Sauerstoffmenge, wechselnde Mengen von Blei, Antimon und Kupfer enthält. Ist der Sauerstoffüberschuß nicht zu groß, so erhält man infolge des in der Regel vorhandenen Schwefels im Schlamme einen Stein mit 20 bis 30 % Silber und etwa 50 % Kupfer. Die Schwierigkeit liegt darin, das richtige Verhältnis an Sauerstoff zu treffen und die Verluste an Antimontrioxyd durch Verflüchtigung möglichst einzuschränken. Bei der für das Schmelzen von Silber erforderlichen Temperatur verflüchtigt sich Antimontrioxyd sehr rasch. Arbeitet man mit ungenügenden Sauerstoffmengen und läßt etwas Blei und Antimon im Silber, so kann man den Schmelzpunkt ganz wesentlich herunterdrücken, das Metall erfordert aber dann eine weitere Behandlung zur Entfernung von Antimon und Blei. Ist die Schmelze nicht gut zugedeckt, so bildet sich das Pentoxyd. Man kann also aus diesem Grunde und wegen der Schwierigkeiten bezüglich der Verdampfung keinen Flammofen verwenden. Auch kein passendes Tiegelmaterial konnte bisher gefunden werden. Die korrodierende Wirkung der Schlacke war stets eine zu energische. Nach den Versuchen des Verfassers müßte man übrigens in gußeisernen Tiegeln entsprechende Resultate erzielen. Schließlich steht auch der elektrische Ofen zur Verfügung, der bezüglich des Kraftverbrauches jedenfalls verwendbar ist und das Schmelzen von großen Mengen bei geringen Verlusten zuläßt. Die spezifische Wärme des Schlammes kann auf Grund nachstehender Angaben roh berechnet werden:

Tabelle 29.

	Grad	Kilogramm-Kal. pro Kilogramm
Erhitzen und Schmelzen des Ag bei	960	89,15
„ „ „ „ Sb_2O_3 „	960	200
„ „ „ „ PbO „	960	150
„ „ „ „ Cu_2S „	960	200
„ „ Verdampfen „ As_2O_3 „	960	200
„ „ „ „ H_2O „	960	700

Vorstehende Zahlen wären die wichtigsten Unterlagen. Sie sind für die Sauerstoffverbindungen des Antimons, Bleies und Arsens nicht bekannt und nur roh durch Analogieschluß mit anderen Ver-

bindungen, für welche die Werte bekannt sind, geschätzt. Für unsere Zwecke jedoch genügen diese rohen Unterlagen vollständig, was nachstehende Überlegung zeigt:

Es wird angenommen, der Schlamm hätte nachstehende Zusammensetzung:

Tabelle 30.

	Prozent	Kilogramm-Kal.
H_2O	15	105
Ag	30	27
Sb_2O_3	30	60
As_2O_3	10	20
PbO	10	15
Cu_2S	5	10
		237 pro kg.

(Der Verfasser rechnete im englischen Original mit Pfund-Kalorien, entsprechend der Wärmemenge, um ein Pfund Wasser um 1 ^{0} C. zu erhitzen, und setzt darin diese gleich 0,00052 Kilowattstunden oder 0,00069 elektrischen P. S.-Stunden.)

Bei 100 $^0/_0$ Nutzeffekt sind also an Wärme 0,12 Kilowattstunden/Pfd. (0,26 Kilowattstunden/kg) Schlamm zuzuführen. Nimmt man 50 $^0/_0$ Nutzeffekt als leicht erreichbar und ein Blei mit 80 Pfd. (36 kg) Schlamm pro Tonne an, so sind für das Schmelzen rund 20 Kilowattstunden erforderlich. Dieser Kraftbedarf ist so niedrig, daß selbst verhältnismäßig grobe Fehler bei der Annahme der spezifischen Wärmen keinen in Betracht kommenden Unterschied für praktische Zwecke ergeben würden.

Für das Einschmelzen wären wohl nicht alle Arten von elektrischen Öfen zu verwenden. Eine Berührung mit heißen Kohlen würde zu teilweiser Reduktion der Schlacke führen und zu unreines Metall ergeben. Eher könnte man Öfen verwenden, bei welchen die strahlende Wärme des Lichtbogens oder glühender Kohlenstäbe nutzbar gemacht wird. Am besten dürften aber Widerstandsöfen geeignet sein, insbesondere solche mit Induktionsheizung, wie die bekannten Öfen von Colby, Kjellin u. a.[1]).

Es ist wahrscheinlich, daß man beim Schmelzen von Schlamm und Silber zur Benutzung elektrischer Öfen übergehen wird. Kleine Induktionsöfen zum Schmelzen von Stahl, Messing usw. sind schon

1) Siehe die Amerikanischen Patente: Colby, 428378 und 428379 vom 20. Mai 1890; Gin, 771872 vom 11. Oktober 1904; Schneider, 761920 vom 7. Juni 1904; Betts, 816558 vom 3. April 1905.

auf dem Markte und in erfolgreicher Anwendung[1]). Bei der Verwendung zum Einschmelzen von Schlamm müßte man natürlich das Ofenfutter entsprechend abändern und Vorrichtungen zum Sammeln der abziehenden Dämpfe vorsehen.

Wenn der Schlamm in nennenswerter Menge Wismut enthält, so verläuft der Schmelzprozeß am einfachsten, da das Wismut bezüglich seiner Oxydierbarkeit zwischen Silber einerseits und Blei und Antimon andererseits liegt. Man braucht also den Sauerstoffzutritt in diesem Falle nicht so genau zu kontrollieren und wird trotzdem eine entsprechende Trennung des Silbers und Goldes vom Antimon und Blei erreichen. Hat man etwas mehr Sauerstoff als notwendig, so verschlackt mehr Wismut, während im anderen Falle mehr Wismut in den Regulus geht. In beiden Fällen geht der ganze Gehalt an Blei und Antimon in die Schlacke, während alles Silber als Metall gewonnen wird. Durch einen Wismutgehalt wird auch der Schmelzpunkt des Silbers erniedrigt, so daß man bedeutend weniger Wärme braucht. Die an $Sb_2 O_3$ reiche Schlacke ist sehr leicht, noch unter Rotglut, schmelzbar.

Das Zutreffen der erwähnten Umstände erhellt auch aus der Analyse, welche der Verfasser mit den beim Niederschmelzen von teilweise oxydiertem Schlamme erzielten Produkten durchführte.

Tabelle 31.

	Metall 35 g Prozent	Schlacke 80 g Prozent	Stein 2 g Prozent
Au	0,78		
Ag	66,23		
Cu	5,1	1,15	46,3
Bi	20,3	2,95	30,0
Sb	1,3	28,0	keines
Pb	0,8	34,9	„

Der gefundene Wert von 5 % Kupfer im Metall ist wahrscheinlich zu hoch, da die Probe noch etwas Stein beigemischt enthalten haben dürfte.

Beim Abkühlen des Metallbarrens saigert Wismut in kleinen Tropfen aus, die abgeklopft werden können. Diese Tropfen enthalten nur wenig Fremdmetalle, so zeigte z. B. eine Analyse 87 % *Bi* und 6 % *Ag*.

1) Electrochem. and Metallurg. Industry 1907, 232.

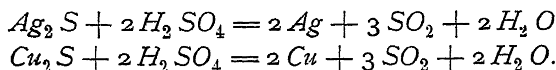
Die Weiterbehandlung der erhaltenen Produkte kann mit Erfolg durchgeführt werden. Das Rohmetall kann man nach der im IV. Kapitel beschriebenen Methylsulfatmethode scheiden. Die Schlacke kann man erforderlichenfalls durch Schmelzen mit etwas Antimon vom Wismut befreien. Der Rest gibt das Antimon leicht an Flußsäure ab, woraus die elektrolytische Fällung dieses Metalles, wie im III. Kapitel beschrieben, möglich ist. Etwa die Hälfte des Kupfergehaltes geht bei der Behandlung mit *HF* ebenfalls in Lösung. Dessen Wiedergewinnung wird bei der Beschreibung der Antimonfällung mit behandelt werden.

Es wurde versucht, die Schlacke mit verdünnter Salpetersäure zur Lösung von Blei und Wismut zu behandeln, um auf diese Weise einen auf Antimon oder Antimonverbindungen verarbeitbaren Rückstand zu erhalten. Wenn die Salpetersäure nicht zu konzentriert ist, so wird nur wenig oder kein Antimon höher oxydiert. Die Salpetersäure wirkt nur langsam auf die Schlacke ein, und erhält man schließlich einen zarten, hellgelben und ziemlich dichten Rückstand von Antimonoxyd neben einer Lösung von Bleinitrat, das sich leicht auskristallisieren läßt.

Der Stein mit hohem Silbergehalte verhält sich ganz analog den Schwefelverbindungen, welche man aus Silbererzen bei der Laugerei mit Hyposulfit erhält. Zur Behandlung dieses Materiales gibt es verschiedene Wege. Stetefeldt schmilzt die Sulfide in Eisengefäßen, röstet und laugt bei Gegenwart von metallischem Kupfer, um alles gelöste Silber zu fällen, mit Wasser das Kupfersulfat aus. Dieses Verfahren scheint auch im vorliegenden Falle von der Röstung an anwendbar zu sein. Der Rückstand von der Kupferextraktion enthält die Hauptmenge des Silbers. Dem in einem kleinen Muffelofen durchgeführten Rösten geht nach der Beschreibung von Stetefeldt ein Mahlen in einer kleinen Kugelmühle voran. Weitere Details findet man bei Stetefeldt, „The Lixivation of Silver Ores with Hyposulphite Solutions“ und Collins, „Metallurgy of Silver“.

Nach dem Schwefelsäureverfahren von Dewey-Walter werden die Sulfide in Eisengefäßen mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Die Schwefelsäure oxydiert sowohl den Schwefel der Sulfide als die Metalle. Es ist anzunehmen, daß der feingemahlene Stein sich ebenso verhalten wird wie die gefällten Sulfide. Wenn dies zutrifft, so wäre dieses Verfahren viel einfacher und billiger als die Röstmethode. Details sind in Collins, „Metallurgy of Silver“ zu finden.

Der Verfasser hat gefunden, daß man den in Rede stehenden Stein leicht auf folgendem Wege auf Rohmetall verarbeiten kann: Der Stein wird gemahlen und in einem Eisengefäß mit so viel konzentrierter Schwefelsäure versetzt, daß alles Silber und Kupfer nach den folgenden Gleichungen in Reaktion tritt:



$$Ag_2 S + 2 H_2 SO_4 = 2 Ag + 3 SO_2 + 2 H_2 O$$
$$Cu_2 S + 2 H_2 SO_4 = 2 Cu + 3 SO_2 + 2 H_2 O.$$

Beim Erhitzen des Gemisches wird ein Teil des Steines in Sulfate umgewandelt, und es entweicht etwas S neben viel SO_2. Der trockene Rückstand wird in Tiegeln auf eine Silber-Kupferlegierung verschmolzen.

Schmelzen unter Schwefelzuschlag. Enthält der Schlamm nur wenig Wismut und nur geringe Mengen Silber, so leidet das direkte Verschmelzen des teilweise oxydierten Schlammes unter zwei Übelständen. Einerseits ist die erforderliche Temperatur zum Schmelzen des goldhaltigen Rohmetalles sehr hoch, so daß das Antimontrioxyd nicht mehr flüssig bleibt, und andererseits hat das Silber Neigung, in die Schlacke zu gehen, wenn man nicht zu viel Antimon und Blei im Metall haben will.

Ein recht glattes Verfahren besteht nun darin, dem an der Luft oxydierten Schlamme Schwefel in genügender Menge zuzusetzen, um alles $Sb_2 O_5$ zu $Sb_2 O_3$ zu reduzieren und aus dem Silber- und Kupfergehalte des Schlammes einen entsprechenden Stein zu bilden [1]).

Eine getrocknete Probe Schlamm aus der Anlage in Trail von der Zusammensetzung:

Ag	. . . .	14,6 %
Cu	. . . .	8,1 „
Sb	. . . .	27,6 „
Pb	. . . .	16,0 „
As	. . . .	27,0 „
Au	. . . .	34 { Unzen pro Tonne (1057 g pro Tonne).

wurde mit verschiedenen Mengen Schwefel (8 bis 12 %) geschmolzen. 8 % war die richtige Menge Schwefelzusatz. War der Schlamm vorher schwach geröstet, so mußte etwas mehr Schwefel zugesetzt werden.

100 g gerösteter Schlamm und 10 g Schwefel im Porzellantiegel zusammengeschmolzen, ergaben:

---

1) Bezügliche Patente sind angemeldet.

Tabelle 32.

	Stein 43 g Prozent		Schlacke 45 g Prozent
Ag	34,0	*Cu*	0,2
Cu	19,2	*Pb*	12,1
Pb	24,8	*Sb*	51,4
S	13,9	*As*	5,2
Au	0,25	*Fe*	3,0
Sb	5,8		

Andere Proben Stein aus dem gleichen Schlamme enthielten:

Tabelle 33.

	Prozent	Prozent	Prozent
Ag	41,7	38,1	46,8
Cu	23,2	21,8	26,3
Pb	—	17,5	5,8

100 g des ungerösteten, aber weitgehend oxydierten Schlammes ergaben bei 7 g Schwefelzusatz 35 g Stein und 46 g Schlacke. Dieser Stein enthielt weniger Blei (etwa 5 %) und weniger Antimon.

Die Schmelztemperatur war niedrig und betrug nur rund 600 °C. Man sollte annehmen, daß weder der Stein noch die Schlacke Eisen angreift, so daß die Schmelzversuche in gußeisernen Tiegeln durchgeführt wurden.

400 g Schlamm und 28 g Schwefel wurden in einen auf Rotglut erhitzten Tiegel eingetragen und niedergeschmolzen. Es entwickelten sich reichlich Arsendämpfe. Erhalten wurden 140 g eines stark mit Metall versetzten Steines und etwa 190 g Schlacke.

Eine andere Schmelze mit 32 g Schwefel ergab kein Metall, doch war die Gußform verdorben. Der Einsatz mußte daher mit neuerlichem Zusatze von einigen Gramm Schwefel noch einmal geschmolzen werden. Es wurden 160 g Stein und 165 g Schlacke erhalten.

Nach diesen drei Schmelzen zeigte das eiserne Schmelzgefäß keinerlei Abnutzung. Die letzte Schlacke enthielt übrigens 8,25 % Eisen, während sonst, ohne Verwendung von Eisengefäßen, der Eisengehalt nur 3 % beträgt. Andererseits ergab die Schmelze im Eisentiegel einen geringeren Kieselsäuregehalt der Schlacke, was natürlich zu erwarten war.

Für die Verarbeitung der Schlacke ergeben sich folgende Wege:

1. Reduktion zu Hartblei unter Zusatz von Bleiglätte und Kohle. Aus dem Hartblei kann zunächst das Blei elektrolytisch

ausgezogen und der Antimonrückstand in flußsaurer Lösung raffiniert werden.

2. Auslaugen des gemahlenen Schlammes mit Flußsäure auf Antimonfluoridlösung. Die Wirkung der Flußsäure geht rasch und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich. Aus der mit Schwefelsäure versetzten Fluoridlösung kann das Antimon niedergeschlagen werden. Enthält die angewendete Flußsäure schon Schwefelsäure, so besteht der Rückstand zum größten Teile aus Bleisulfat.

3. Auslaugen des gemahlenen Schlammes mit verdünnter Salpetersäure. Nach mehrstündiger Einwirkung besteht der Rückstand aus gelbem Antimontrioxyd, die Lösung enthält Bleinitrat. Die Herstellung von Bleinitrat als Nebenprodukt einer elektrolytischen Bleiraffinerie entspricht der Gewinnung von Kupfervitriol in den Kupferraffinerien.

4. Elektrolytische Reduktion der Schlacke zu Metall. Man kann entweder einen geschmolzenen Elektrolyten, z. B. Bleichlorid, oder wässerige Elektrolyse, z. B. in verdünnter Schwefelsäure, anwenden. Der nachstehende Versuch gibt ein Beispiel einer solchen Elektrolyse in wässeriger Lösung:

100 g Schlacke mit rund 50 % Antimon, 8 % Eisen, 5 % Arsen und 15 % Blei wurden ziemlich fein (30 Maschen pro Zoll) gemahlen und in eine flache Bleipfanne von 3 × 4 Zoll (76 × 101 mm) Fläche und 1 Zoll (25 mm) Tiefe eingesetzt. Als Elektrolyt diente 25 prozentige Schwefelsäure, als Anode ein horizontales Bleiblech von 2,5 × 3,5 Zoll (63,5 × 89 mm), welches in Leinen eingeschlagen in einem Abstande von etwa 0,5 Zoll (12,7 mm) von der Schlacke eingehängt wurde. Die Stromstärke schwankte von 3 bis 6 Amp., entsprechend einer Stromdichte von 40 bis 80 Amp/Quadratfuß (430 bis 860 Amp/qm). Nahezu während des ganzen Versuches war keine Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten. Nach der halben Versuchszeit trat rotes Schwefelantimon (2,45 g) im Elektrolyten auf und schwamm herum. Für die vollständige Reduktion waren etwa 38 Amperestunden erforderlich. Nach 36 Amperestunden trat für kurze Zeit H_2S-Entwicklung auf, der dann Wasserstoffentwicklung folgte. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff wäre ein guter Indikator, um das Ende der Reaktion anzuzeigen.

Etwas Eisen ging als Eisenoxydulsulfat in Lösung. Es war angenommen worden, daß der Fluor- und Kieselsäuregehalt der Schlacke während der Elektrolyse zur Bildung von H_2SiF_6 Veranlassung geben würde.

Da Säuren, welche lösliche Bleisalze bilden, in schwefelsaurer Lösung eine rasche Korrosion von Bleianoden bewirken, so wurde befürchtet, daß Bleisulfat von den Anoden während des Versuches auf die Schlacke fällt, und wurde aus diesem Grunde die Anode in Leinen eingeschlagen. Die Bleianode war aber nicht angegriffen worden.

Die Kathodenfläche betrug 10 bis 12 Quadratzoll (64,5 bis 77 qcm), die Anodenfläche 8,9 Quadratzoll (57,5 qcm), die Stromstärke 3 bis 6 Amp., die Spannung 2,25 bis 2,9 Volt.

Tabelle 34.

Zeit		Volt	Amp.	Amp.-stunden	Bemerkungen
Std.	Min.				
—	15	2,25	4,3	—	Keine Gasentwicklung an der Kathode.
—	30	2,25	3,5	—	" " " " "
2	30	2,25	3,5	—	" " " " "
2	45	2,45	3,0	9,85	" " " " "
5	35	2,50	3,5	31,67	" " " " "
9	28	2,60	3,0	31,25	Sb_2S_3 im Elektrolyten.
9	58	2,60	3,2	—	" " "
10	45	2,60	3,2	—	Entwicklung von etwas H_2S.
11	35	2,75	4,6		
12	20	2,65	5,8		
12	45	2,65	5,0	44,93	
13	45	2,9	5,0		
15	05	2,7	3,6	—	Keine H_2S-Entwicklung.
16	25	2,8	3,5		
17	05	—	—	55,0	

Das Steigen der Spannung nach etwa 12 Stunden 45 Minuten bezeichnet das Ende der Reaktion.

Der Elektrolyt enthielt etwas Eisenoxydulsulfat. Ein Teil der Schlacke war mit dem Bleitroge zusammengebacken. Ein Teil lag lose auf. Das Aussehen hatte sich nicht wesentlich geändert.

Nach dem Waschen und vor dem Trocknen wurde ein Teil des erhaltenen Produktes rasch im Tiegel eingeschmolzen. Man erhielt nur Metall und keine Schlacke, was für eine gute Reduktion spricht. Ein zweiter Versuch ergab 15,5 g Metall und 4,5 g Schlacke. Bei dem ersten Versuche war ein Tontiegel verwendet worden, der vermutlich die geringen Mengen Schlacke aufgesogen hatte.

Um 40 bis 45 g Antimon und 15 g Blei in der Schlacke zu reduzieren, sind etwa 40 Amperestunden erforderlich. Dieser Annahme entspricht auch die beobachtete Steigerung der Spannung. Berücksichtigt man die geringe Wasserstoffentwicklung und die sonstigen beobachteten Umstände, so muß man eine ziemlich hohe Stromausbeute annehmen. Die beim Umschmelzen erzeugte geringe

Schlackenmenge ist auf Oxydation während des Trocknens und Schmelzens zurückzuführen.

Man kann diese Schlacke auch leicht mit Zusatz von Kohle und Glätte oder von dem beim Einschmelzen des raffinierten Bleies abfallenden Gekrätz zu Hartblei reduzieren.

Aus dem Hartblei kann man das Blei durch Raffination in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung gewinnen. Es sind noch weitere Versuche nötig, um zu entscheiden, ob es vorteilhafter ist, den Antimonrückstand zu schmelzen und in Fluoridlösung zu raffinieren, oder das verbleibende Antimongerüst gleich als Anode in die gleiche Lösung einzuhängen.

Direkte Elektrolyse des Schlammes als Anode. Der Schlamm behält sehr oft die Form der ursprünglichen Anode bei, besonders wenn der Gehalt an Verunreinigungen ziemlich hoch ist und z. B. 3 bis 10 % beträgt. Es ist daher der Vorschlag nicht von der Hand zu weisen, den Anodenrest mit dem noch anhängenden Schlamme in einer geeigneten Lösung als Anode zu schalten und das wichtigste der vorhandenen Metalle an der Kathode niederzuschlagen.

Es sind jedenfalls Vorkehrungen erforderlich, um den im Schlamme enthaltenen Bleielektrolyten, der im Durchschnitt 2,25 Dollar (9,45 Mk.) pro Tonne Raffinadblei wert ist, zu entfernen oder auszuwaschen. Durch Einhängen eines Anodensatzes in ein geeignetes Gefäß und oftmalige Erneuerung des Waschwassers kann man natürlich mit der Zeit durch einfache Diffusionswirkung die Lösung beliebig weit ausziehen. Der Verfasser versuchte aber noch einen anderen Weg. Er schaltete den Anodenrest mit dem anhängenden Schlamme in einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure als Kathode gegenüber einer Kohlenanode. Bei Stromdurchgang wird der Bleigehalt des im Schlamme absorbierten Elektrolyten zum Teil metallisch in und auf dem Schlamme, zum Teil als Superoxyd auf der Kohlenanode niedergeschlagen. Die vorhandene, wertvolle SiF_6 wandert natürlich von dem jetzt als Kathode geschalteten Schlamme in die Lösung. Eine Wiedergewinnung des Elektrolyten ist auf diesem Wege möglich, doch kann man die in dem nachstehend beschriebenen Versuche erzielten Resultate gerade nicht als günstige bezeichnen.

Die ursprüngliche Bleilegierung enthielt 90 % Blei, 5 % Arsen, 3 % Antimon, 1 % Kupfer, 0,7 % Silber und 0,05 % Wismut und wurde in einem Elektrolyten mit 8,05 g Blei und 15,9 g SiF_6 pro 100 ccm raffiniert. Die Anode war ursprünglich 7/8 Zoll (22,2 mm) dick und wurde bis zur praktisch vollständigen Lösung des Bleies behandelt.

Der Rückstand wurde dann in einer bleifreien Lösung mit 6,15 g SiF_6 in 100 ccm als Kathode geschaltet. Das Volumen der Lösung betrug 715 ccm = 46,5 g SiF_6. Als Anoden dienten runde Lichtbogenkohlen von 0,75 Zoll (19 mm) Durchmesser.

Tabelle 35.

Zeit Uhr	Amp.	Volt	Ampere pro Quadratfuß	Ampere pro Quadratmeter	Temperatur Grad C.
9,30	1,82	2,45	12,5	134	16
9,45	1,82	2,40	12,5	135	
10,20	1,45	2,25	9,9	107	17
11,30	1,93	2,40	13,2	142	19
4,00	1,45	2,40	9,9	107	20

Die SiF_6 nahm in der Lösung nur um 8,5 g zu, während 10,7 g im Schlamme enthalten waren.

Das Volumen an Poren betrug im behandelten Schlamme 67 ccm. Der aufgewendete Strom hätte für den Transport von 21,1 g SiF_6 (bei 100 % Stromausbeute) genügt. In Wirklichkeit wurde nur ein Teil der vorhandenen Säure ausgezogen, mit einem Nutzeffekt von rund 30 %.

Es ist aber möglich, den Elektrolyten für die Raffination des am Anodenreste noch anhaftenden Schlammes so zu wählen, daß dessen Gehalt an Kieselfluorwasserstoffsäure und deren Bleisalz nicht verloren ist, sondern aus dem zweiten zur Anwendung gelangenden Elektrolyten gewonnen werden kann.

Versuch: Ein Rohblei mit 5 % Arsen, 3 % Antimon und 1 % Kupfer wurde in Form einer Anode von $3^1/_4 \times 3^1/_4 \times {}^{13}/_{16}$ Zoll (83 × 83 × 21 mm) so lange elektrolysiert, bis 300 g Blei gelöst bezw. 350 g der Legierung zersetzt waren. Der als Kern im Schlamme steckende Anodenrest hatte dann eine Stärke von rund $^3/_8$ Zoll (9,5 mm). Auf der einen Seite der Anode wurde der Schlamm abgekratzt und für andere Versuche verwendet. Die zweite, mit Schlamm bedeckte Anodenseite wurde in einer heißen Lösung mit 15 % $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, die mit H_2SO_4 angesäuert war, als Anode eingeschaltet. Die Temperatur während des Versuches betrug rund 70 ° C. Beim Einschalten betrug die Stromstärke 1 Amp. Die Spannung setzte mit 0,26 Volt ein und begann nach 6 Stunden, entsprechend der Kurve in Fig. 10, zu steigen.

Der Kupferniederschlag blieb trotz der zum Schlusse ganz beträchtlich gestiegenen Spannung recht gut. Eine kleine Menge

Sb_2O_3 war in Lösung gegangen, während der Rest mit etwas Bleisulfat im Schlamme blieb.

Der Kupfergehalt der Lösung nimmt natürlich ab, da die Anode viel weniger Kupfer nachliefert als kathodisch gefällt wird. Der Vorgang bei dieser Elektrolyse kann durch die nachstehenden Gleichungen dargestellt werden:



$$3\,CuSO_4 + 2\,Sb = 3\,Cu + Sb_2O_3 + 3\,H_2SO_4$$



$$3\,CuSO_4 + 2\,As = 3\,Cu + As_2O_3 + 3\,H_2SO_4$$



$$CuSO_4 + 2\,Ag = Cu + Ag_2SO_4.$$

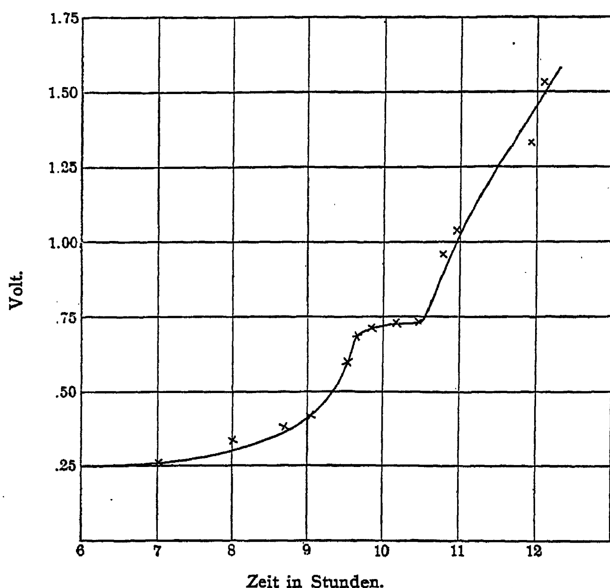


Fig. 10.

Der eigentümliche flache Teil der Kurve entspricht dem Moment, wo sich Silbersulfat im Schlamme bildet und Silber in Lösung geht.

Im ganzen wurden 12 g Kupfer niedergeschlagen, hiervon 9,5 g unter und 2,5 g über einer Spannung von 0,4 Volt. Roh gerechnet waren im Schlamme 7,5 g Arsen, 6 g Antimon und 1,5 g Kupfer, entsprechend einem Kupferniederschlag von 16 g Kupfer. Die Oxydation an der Anode ist also mit 75 % Stromausbeute verlaufen.

Die Anode wurde hierauf mit dem noch anhaftenden Schlamme in ein verdünntes Gemisch von $HF + H_2SO_4$ eingehängt. Es wurde dabei erwartet, daß das Antimon in Lösung gehen und der restliche Schlamm abfallen würde. Dies wäre vom praktischen

Standpunkte erwünscht gewesen, um das Reinigen der Anodenrückstände zu ersparen. Der Schlamm zerfiel jedoch nicht. Vermutlich war die angewendete Menge HF zu gering. Es wurde nur das für die Bildung von SbF_3 theoretisch erforderliche Quantum zugesetzt, während man mit Rücksicht auf den langsamen Verlauf der Reaktion einen Überschuß hätte verwenden müssen.

Um dieses einfache Verfahren anwenden zu können, müssen die nachstehenden Bedingungen gegeben sein:

1. Anoden, welche eine genügende Menge von Verunreinigungen enthalten, so daß der Schlamm fest zusammenhängend bleibt.

2. Ziemlich dünne Anoden, damit die elektrolytische Wirkung den Schlamm gut durchdringen kann.

3. Zufuhr von Kupfersulfat oder eines kupferhaltigen Materiales, z. B. Kupferstein, welches mit der während des Prozesses abfallenden verdünnten Schwefelsäure zur Bildung von Kupfervitriol herangezogen werden könnte.

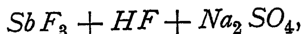
4. Wiedergewinnung der H_2SiF_6 aus der schwefelsauren Kupfersulfatlösung, z. B. durch Fällung mit K_2SO_4 und Destillation des kieselfluorwasserstoffsauren Kalis mit Schwefelsäure.

Das Arsen löst sich natürlich in der heißen Lösung und kann durch einfaches Abkühlen auskristallisiert werden. Nach den angegebenen Zahlen verläuft die Elektrolyse glatt, solange metallisches Arsen im Schlamme bleibt, und dann erst steigt die Spannung.

Die Wiedergewinnung des Antimons und der Flußsäure hätte in der üblichen, im III. Kapitel beschriebenen Weise zu erfolgen.

Solch ein Verfahren zur Schlammverarbeitung könnte auch mit anderen als schwefelsauren Kupfersulfatlösungen durchgeführt werden. So könnte man z. B. fluorwasserstoffsaure Antimon- oder Kupferfluoridlösungen verwenden. Diese hätten den Vorteil, daß nahezu der ganze Schlamm, nämlich dessen Gehalt an Arsen, Antimon und Kupfer in Lösung ginge, während Kupfer an der Kathode niedergeschlagen wird.

Bei der Raffination eines Rohbleies mit *Pb* 65,37 %, *Bi* 7,32 %, *Sb* 19,51 %, *As* 5,85 % und *Ag* 1,95 % wurde eine mit Schlamm bedeckte Anode in einer Lösung von



$$SbF_3 + HF + Na_2SO_4,$$

welche etwa 4 % *Sb* enthielt, elektrolysiert. Der Versuch gab kein günstiges Resultat, der Kathodenniederschlag war schwarz und schwammig, und die Spannung stieg bedeutend. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Lösung SO_4'' enthielt, was nachträglich als ein Mißgriff erkannt wurde. Bei Gegenwart von SO_4'' wird das

Antimon an der Anode teilweise in unlösliche, nichtleitende, basische Verbindungen übergeführt. Bei bloßer Anwesenheit des Anions F' geht hingegen das Antimon als SbF_3 glatt in Lösung.

Ein Rohblei mit *Pb* 65,56 %, *Ag* 1,94 %, *Cu* 1,94 %, *Bi* 6,84 %, *As* 5,47 % und *Sb* 18,24 % wurde nach der elektrolytischen Entfernung des Bleies in gleicher Weise behandelt, nur wurde zunächst alles $PbSiF_6$ durch Eintauchen der Anode in heißes Wasser entfernt. Der Antimonelektrolyt enthielt 6,4 g *Sb* als SbF_3, 5,4 g *HF* und 5 g $(NH_4)_2SO_4$ per 100 ccm. Die erzielten Resultate sind in Tabelle 36 wiedergegeben.

Tabelle 36.

Zeit Stunden	Amp.	Volt	Ampere pro Quadratfuß	Ampere pro Quadratmeter	Gegenelektromotorische Kraft	Bemerkungen
0,5	0,36	0,42	6,7	72	0,23	
5,0	0,38	0,38	6,1	65	0,14	
8,0	0,34	0,38	5,4	58	0,14	Guter Niederschlag.
14,25	0,29	0,34	4,6	49	0,15	
17,25	0,33	0,38	5,3	57	0,18	
17,25	0,33	0,36	5,3	57	0,18	
26,75	0,28	0,38	4,5	48	0,18	Desgl.
136,0	0,10	1,24	1,6	17	—	Pulveriger Niederschlag.

Der Schlamm war nur unregelmäßig angegriffen worden, indem einzelne Stellen sehr hart, andere sehr weich waren. Unter den weichen Stellen war der Anodenkern ganz beträchtlich korrodiert. Der Strom hatte also, wenigstens an diesen Stellen, zu lange eingewirkt.

Schmelzen zu Legierungen und elektrolytische Raffination. In dem Abschnitte über direktes Einschmelzen des Schlammes ist ein einfaches Verfahren angegeben, um, falls erwünscht, das Blei daraus abzuscheiden. Da man die Behandlung der Legierung mit dieser Operation beginnen kann, kann man in jenen Fällen, wo das Blei mit Rücksicht auf irgendein darauffolgendes elektrolytisches Verfahren stört, entsprechend vorarbeiten.

Die Art der elektrolytischen Behandlung der Legierung hängt natürlich von der Zusammensetzung ab. Hat man z. B. Wismutlegierungen mit hohem Wismutgehalte vorliegen, so kann man in einer Lösung von 10 % freier Methylschwefelsäure und 4 % Wismut als Methylsulfat raffinieren und erhält dabei ausgezeichnete Resultate[1]).

1) Nach Mohn ist für den gleichen Zweck Wismuttrichlorid mit 10 % freier *HCl* mit Vorteil verwendbar. Electrochemical and Metallurgical Industry, August 1907.

Besteht die Legierung hingegen zum überwiegenden Teile aus Silber, Kupfer oder Antimon, so müssen andere, für die betreffenden Metalle geeignete Elektrolyte gewählt werden.

In den normalen Fällen hat man es mit Legierungen zu tun, welche verhältnismäßig große Mengen von Silber und Antimon und daneben beträchtliche Gehalte an Blei, Kupfer und eventuell Wismut aufweisen. Hier scheint ein solches Verfahren keine genügenden Vorteile gegenüber den üblichen nassen Trennungsmethoden zu bieten. Es ist da eher ratsam, Antimon, Silber oder Kupfer zuzuschmelzen, um ein Metall in überwiegender Menge in der zu scheidenden Legierung zu haben, was bei elektrolytischen Raffinierverfahren immer anzustreben ist. Von den genannten drei Metallen bietet Kupfer die meisten Vorteile. Es ist leicht erhältlich, rein zu gewinnen, gibt die einwandfreiesten Kathodenniederschläge, und der abfallende Schlamm enthält, was die Hauptsache ist, nur Spuren von Kupfer oder Antimon. Die Trennung ist also eine scharfe und die Gewinnung der Metalle leicht. Es unterliegt ferner keinen Schwierigkeiten, reine Kupferniederschläge bei Gegenwart von Antimonfluorid, selbst wenn der Kupfergehalt weitgehend heruntersinkt, zu erhalten, wenn man nur für lebhafte Zirkulation des Elektrolyten sorgt. Bei einem solchem Verfahren erhält man also Kupfer an der Kathode, das Antimon geht in Lösung und reichert sich in dieser bei gleichzeitiger Abnahme des Kupfergehaltes an, während Silber, Wismut und Gold den Anodenschlamm bilden.

Bei einem Versuche enthielt die Legierung 30 % Silber, 45 % Antimon, 14 % Wismut und 9 % Kupfer. Sie wurde im Tiegel unter einer Salzdecke und mit Zusatz des Zweieinhalbfachen ihres Gewichtes an Kupfer eingeschmolzen. Sie enthielt dann 8,6 % Silber, 12,9 % Antimon, 4 % Wismut und 74 % Kupfer. Verflüchtigung trat während des Schmelzens nicht ein, und die Legierung war viel leichter schmelzbar als Kupfer. Die Maximaltemperatur während des Schmelzens dürfte 800 ° C. nicht überschritten haben.

Die Legierung wurde elektrolytisch in einer Legierung raffiniert, welche CuF_2, NaF und HF und keine Schwefelsäure enthielt. Kupfer wurde in zufriedenstellender Weise an der Kathode niedergeschlagen, wenn die Qualität auch die eines aus Sulfatlösung gefällten Metalles nicht erreichte. Die Kathoden waren zwar glänzend und sahen rein aus, doch war die Struktur eine viel gröber kristallinische, als sie bei der Fällung aus Sulfatlösung auftritt.

Am Boden des Gefäßes hatte sich während der Elektrolyse eine geringe Menge einer weißen Antimonverbindung abgeschieden.

Der Anodenschlamm enthielt den Rest des Wismuts, das Silber, 1 % Kupfer und 2,5 % Antimon. Die Ausbeute an Antimon und Kupfer betrug also rund 96 bezw. 99,7 %. Der Schlamm wäre auf Güldisch-Silber und wismuthaltige Schlacke zu verschmelzen. Die Lösung, in welcher der Antimongehalt zu- und der Kupfergehalt abnimmt, wäre auf metallisches Antimon zu verarbeiten und das Kupfersalz zu regenerieren. Dies kann z. B. in der Weise erfolgen, daß man zur Fällung des restlichen Kupfers die Lösung über Antimonbrocken rieseln läßt, dann das Antimon mit Bleianoden ausfällt und die freie *HF* in der Lösung mit Kupferoxyd, geröstetem Kupferstein oder ähnlichem neutralisiert.

Nasses Verfahren mit Laugenregeneration. Bei der Verarbeitung des Schlammes in der Weise, daß man auf irgendeinem Wege die Metalle in Lösung bringt und daraus elektrolytisch niederschlägt, ist es von großem Vorteile, wenn man gleichzeitig an der Anode Verbindungen herstellt, welche imstande sind, weitere Schlammmengen zu oxydieren. Es ist dann nicht notwendig, den Schlamm zu trocknen, die Verluste durch Verstauben und das beschwerliche Arbeiten in dem ungesunden, überall eindringenden Staube wird vermieden, und endlich spart man Kosten. Für jedes nasse Verfahren ist der rohe, feuchte Schlamm geeigneter als der getrocknete, da er Lösungsmitteln zugänglicher ist. Der Verbrauch an Chemikalien, welche einen beträchtlichen Rechnungsposten bilden, wird eingeschränkt, und sind nur die mechanischen Verluste zu ersetzen. Es wird zwar eine gewisse Menge an elektrischer Energie benötigt, doch ist diese nicht groß. Es ist dabei zu bemerken, daß auch bei den anderen, kurz beschriebenen Verfahren in einzelnen Stadien Strom verbraucht wird. Es ist also dieser Ausgabeposten kein spezieller Nachteil der in Rede stehenden Verfahren.

Es gibt nur wenige Säuren, deren Salze für diesen Zweck verwendet werden können, und haben wir also nur eine geringe Auswahl. Am idealsten wäre es, wenn man die gleiche Säure verwenden könnte, die man bei der Bleiraffination benötigt, also Kieselfluorwasserstoffsäure. Eine Kombination von Bleisuperoxyd als Sauerstoffüberträger und Kieselfluorwasserstoffsäure im Elektrolyten hätte mit Rücksicht auf die Einfachheit des Verfahrens vieles für sich. Es wäre nicht erforderlich, den Schlamm zu waschen, da beide Elektrolyte, der für die Schlammbehandlung und der für die Bleifällung, die gleichen sind. Den Elektrolyten für die Schlammbehandlung könnte man, nach entsprechender Reinigung, auch für den anderen Zweck verwenden.

Im kieselfluorwasserstoffsauren Elektrolyten können wir Bleisuperoxyd als Sauerstoffüberträger benutzen. Ein anderes Metall, um Sauerstoff von der Anode an den Schlamm zu übertragen, ist Eisen, welches vom Oxydulsalz zu Oxydsalz oxydiert und dann wieder reduziert wird.

Die Herstellung von kieselfluorwasserstoffsaurem Eisenoxyd ist noch nicht ernstlich versucht worden, und sprechen auch mancherlei Umstände gegen die Anwendung einer solchen Lösung. Bei der Herstellung des Salzes unter Anwendung von unlöslichen Kohlenanoden fällt Kieselsäure an der Anode aus und unterbricht die Oxydation des Eisens. Wendet man zur Vermeidung dieses Übelstandes Flußsäure in geringer Menge an, so kommt man auch nicht zum Ziele wegen der Schwierigkeiten in der Diaphragmenwahl. Es sind für die Diaphragmen dann alle Materialien, welche Kieselsäure enthalten, ausgeschlossen.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist also ungeeignet. Hingegen sind Schwefelsäure, Salzsäure und Flußsäure billig genug und in Berücksichtigung zu ziehen. Von Bedeutung ist auch die Bäderfrage, da hiervon die Wahl der verwendbaren Säure in hohem Grade abhängig ist. Um $SbCl_3$ vor Zersetzung zu schützen, muß man sehr stark mit Salzsäure ansäuern, und glaubte man bis vor kurzem für solche Lösungen kein genügend widerstandsfähiges Bädermaterial zu besitzen. Wie im VII. Kapitel beschrieben wird, kann man für diesen Zweck mit Schwefel getränkte Betongefäße sehr gut verwenden, und werden diese von der Salzsäure nicht angegriffen.

Bei der Behandlung von Antimonschlamm von der Raffination von Hartblei wurde die Verwendung von Eisenchlorid versucht. Der Elektrolyt enthielt freie Salzsäure, Eisenchlorür und Antimontrichlorid und gab Antimon an der Kathode und Eisenchlorid an der Anode[1]).

Eisenoxydsulfat ist in vieler Beziehung mit Vorteil zu verwenden. Es kann billig hergestellt werden und kann ohne Anstand in mit Blei ausgekleideten Gefäßen zur Anwendung kommen. Es hat ferner den Vorteil, daß nur Kupfer und Arsen in Lösung gehen, während Antimon und Silber im Rückstande bleiben.

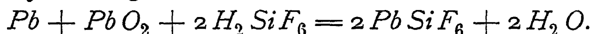
Man könnte auch flußsaure Lösungen nehmen und Eisenfluorid an der Anode als Oxydationsmittel herstellen. Ebenso könnte man Flußsäure in Verbindung mit Eisenoxydsulfat verwenden, in welchem Falle das Antimon als Trifluorid in Lösung geht.

---

1) A. G. Betts, Trans. Americ. Electrochemical Society 8, 188.

Man versuchte auch die Verwendung eines unlöslichen Anodenproduktes, wie z. B. PbO_2. Dieses Superoxyd wird leicht in großer Menge in Form von Schuppen und Plättchen erhalten, wenn man eine Lösung von kieselfluorsaurem Blei mit Graphitanoden elektrolysiert.

Bei Gegenwart von Kieselfluorwasserstoffsäure reagieren das metallische Blei, Kupfer und sonstige Metalle im Schlamme mit dem Bleisuperoxyd und geben kieselfluorwasserstoffsaure Salze:



$$Pb + PbO_2 + 2H_2SiF_6 = 2PbSiF_6 + 2H_2O.$$

Laugung mit Eisenoxydsulfat. Dieses glatt durchführbare Verfahren war schon Gegenstand einer großen Reihe von verschiedener Seite durchgeführter Versuche. Man kann es sowohl bei Schlamm von der Kupferraffination als bei solchem von der Bleiraffination anwenden. Für die Behandlung von Kupferraffinerieschlämmen ist es jedenfalls für Anwendung im größten Umfange geeignet. Eine Beschreibung dieses Verfahrens ist auch mit Rücksicht auf Arbeiten von Siemens & Halske über direkte Verarbeitung von Kupfererzen und Kupferstein von Interesse[1]).

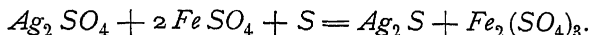
Eisenoxydsulfat ist ein sehr leicht lösliches Salz, von welchem man leicht eine dickflüssige Lösung mit 10 % Fe'' herstellen kann. Eine solche ist zu konzentriert, um damit Schlamm auslaugen zu können, schon wegen der geringeren Löslichkeit des entstehenden Oxydulsulfates. Für die Behandlung von Schlämmen kann man nur Lösungen mit etwa 5 % Eisen verwenden.

Die Lösung von Eisenoxydsulfat wirkt sehr energisch auf den Schlamm ein. Sie oxydiert metallisches Kupfer und Kupfersulfür zu Kupfersulfat, Antimon zu Antimonsäure, Arsen zu arseniger Säure, Wismut zu basischem Sulfat, fein verteiltes Blei zu Bleisulfat und in der Hitze auch Silber zu Silbersulfat. Die vollständige Oxydation des Silbers ist mit Rücksicht auf die reduzierende Wirkung des Eisenoxydulsulfates unmöglich.

Um im praktischen Betriebe die Hälfte bis zwei Drittel des Silbergehaltes im Schlamme zu oxydieren, ist ein beträchtlicher Überschuß von Eisenoxydsulfat erforderlich. Das Verfahren wird daher in vieler Beziehung vereinfacht, wenn man nur so viel Eisenoxydsulfat verwendet, als für die Oxydation der übrigen Metalle notwendig ist. Enthält der Schlamm Schwefel oder Sulfide, was insbesondere bei Schlamm aus Kupferraffinerien meistens der Fall ist, so wird die Lösung des Silbers verhindert oder zum mindesten

1) Borchers, Elektrometallurgie.

erschwert. Anscheinend wird bei der Einwirkung von Eisenoxydsulfat auf Silber wenig oder gar keine Wärme frei, so daß bei Gegenwart von fein verteiltem Schwefel die Reaktion sogar umgekehrt verlaufen kann:

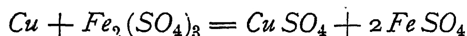


$$Ag_2 SO_4 + 2 Fe SO_4 + S = Ag_2 S + Fe_2 (SO_4)_3.$$

Tellur wird durch das Eisenoxydsulfat in Lösung gebracht und auf metallischem Kupfer als fettiger, schwarzer Überzug niedergeschlagen. Ein Selen- oder Goldgehalt des Schlammes wird durch Eisenoxydsulfat nicht gelöst.

Da die erforderliche Lösung auf elektrolytischem Wege hergestellt wird, so muß man für möglichst gute Leitfähigkeit der Lösung sorgen. Man setzt also etwas freie Schwefelsäure, 2 bis 5 %, und etwas Eisenoxydulsulfat, entsprechend 1 % Fe'', zu.

Die sich abspielenden Reaktionen zeigen, daß wir es mit keinem vollständigen Kreislaufprozeß zu tun haben. Die Reaktion auf das Kupfer im Schlamme



$$Cu + Fe_2 (SO_4)_3 = Cu SO_4 + 2 Fe SO_4$$

wird bei der elektrolytischen Fällung direkt umgekehrt verlaufen. Soweit also das Kupfer in Frage kommt, könnte man die Lösung immer wieder von neuem verwenden, ohne weitere Zusätze zu machen. Bei der Behandlung von Kupferraffinierschlamm, der zum großen Teil aus $Cu_2 S$ und Silber besteht, sind diese Bedingungen gegeben.

Die Reaktion auf Antimon und Arsen, welche Metalle einen guten Teil des Oxydeisens in Anspruch nehmen, ist nicht umkehrbar. Die Bildung der antimonigen Säure entzieht der Lösung Sauerstoff, und auch das Arsen entzieht, wenn nicht gerade der Lösung, so doch dem Kreisprozeß das gleiche Element. Das Blei bindet SO_4'', wenn auch nicht in größeren, in Betracht kommenden Mengen.

Bei manchen Schlämmen, welche z. B. 30 % *Sb*, 15 % *Cu*, 10 % *As* neben Blei und Silber enthalten, wird durch Antimon und Arsen nahezu zwei Drittel des vorhandenen Eisens reduziert.

Es gibt verschiedene Verfahren, um zum Ausgleiche des Verlustes der Lösung wieder gebundenen Sauerstoff zuzuführen. Am besten kommt man wohl mit dem Zusatze von Kupferoxyd in irgendwelcher Form, z. B. als gerösteter Kupfer- oder Bleikupferstein zum Ziele. Da das Kupfer aus einem billigeren Rohmaterial als Elektrolytkupfer gewonnen wird, so kommt dem Verfahren ein Teil dieser Wertsteigerung zugute. Wenn man Kupferoxyd in irgend einer Form zusetzt und die arsenige Säure auskristallisiert, kann

man die Lösung, abgesehen von dem Ersatz mechanischer Verluste, immer wieder verwenden.

Ein anderer Weg, um Sauerstoff zuzuführen, besteht im Trocknen des Schlammes an der Luft vor der Behandlung mit Eisenoxydsulfat. Es werden dadurch beträchtliche Mengen Sauerstoff geliefert, doch treten auch unangenehme Begleiterscheinungen auf, so z. B. die Bildung harter Klumpen, welche größere Betriebskosten und Verluste verursachen.

Die Trennung der Metalle durch die Sulfatlösung ist keine vollständige, da die Oxyde des Antimons und Wismuts, sowie deren basische Salze nicht ganz unlöslich sind. Die Löslichkeit von $Sb_2 O_3$ ist etwa 1,6 g/Liter in der Kälte und 2,2 g in der Wärme. Abänderungen des Gehaltes an freier Schwefelsäure sind nur von geringem Einflusse auf die Löslichkeit des Antimons. Die in Lösung gehende Wismutmenge beträgt 1,5 g/Liter, ohne daß sich beim Abkühlen etwas ausscheidet. Aus Resultaten, die von anderer Seite erzielt wurden, scheint hervorzugehen, daß die Löslichkeit des Wismuts in der Kälte etwas größer ist. Es scheint ein Übergang zu einer anderen, noch unerforschten Reihe von Verbindungen von basischerem Charakter einzutreten.

Nimmt man z. B. an, daß eine Tonne Blei 7,4 Pfd. (3,36 kg) Silber, 2 Pfd. (0,91 kg) Wismut, 4 Pfd. (1,82 kg) Arsen, 10 Pfd. (4,54 kg) Kupfer, 20 Pfd. (9,08 kg) Antimon enthält, während 5 Pfd. (2,27 kg) Blei im Schlamme bleiben, so kann das erforderliche Eisen als Oxydsulfat leicht aus den in Tabelle 37 angegebenen Faktoren berechnet werden.

Tabelle 37.

Für Silber . . .	keines	
„ Wismut . .	2 × 0,81 = 1,62 Pfd.	(0,73 kg)
„ Arsen . . .	1 × 2,24 = 8,96 „	(4,07 „)
„ Kupfer . .	10 × 1,76 = 17,60 „	(7,99 „)
„ Antimon . .	20 × 1,40 = 28,00 „	(12,71 „)
„ Blei	5 × 0,54 = 2,70 „	(1,23 „)
	Summe = 58,88 Pfd.	(26,73 kg).

Dieser Betrag an Oxydeisen ist in etwa 23 Kubikfuß (651 Liter) elektrolysierter Lösung enthalten. Man muß noch berücksichtigen, daß die Reaktion keine vollständige ist. In der Regel geht nicht alles vorhandene Kupfer und Arsen in Lösung, sondern nur etwa 90 %. Nimmt man ferner Rücksicht auf die Löslichkeit von Wismut und Antimon und auf die Kupfermengen, die teils schon in Lösung (10 g/Liter), teils erforderlich sind, um Spuren von Silber auszufällen

und den Überschuß von Fe'' zu reduzieren, so ist die Verteilung der einzelnen Metalle die nachstehende:

Tabelle 38.

Metall	In Lösung		Im Niederschlage nach dem Abkühlen		Im Rückstande	
	Pfund	Kilogramm	Pfund	Kilogramm	Pfund	Kilogramm
Eisen	alles	alles	—	—	—	—
Antimon . . .	2,35	1,07	0,85	0,39	16,8	7,62
Wismut . . .	1,8	0,82	—	—	0,2	0,09
Kupfer . . .	26,0	11,80	—	—	1,0	0,45
Arsen . . .	3,1	1,41	—	—	0,9	0,41
Blei	—	—	—	—	alles	alles

Mit Rücksicht auf das unvollständige Auswaschen enthält die Lösung auch die im Schlamme vorhandene Kieselfluorwasserstoffsäure. Diese stört bei der weiteren Verarbeitung.

Der Satz kann bei einer neuen Charge frischen Schlammes zugeschlagen werden. Der Rückstand muß durch Waschen möglichst von Eisenoxydul- und Kupfersulfat befreit werden und wird dann mit einem Gemisch von Flußsäure und Schwefelsäure behandelt. Die Mengenverhältnisse für diese beiden Säuren können sehr schwanken. In der Regel entspricht eine Lösung mit etwa 5 % Schwefelsäure und 5 bis 10 % Flußsäure. Bei dieser Laugung gehen etwa 95 % des Antimons in Lösung, und bleibt das Arsen mit etwas Kupfer und Eisen zurück. Kieselsäure geht ebenfalls in Lösung. Die nachstehende Tabelle 39 enthält Resultate, die versuchsweise mit lufttrockenem Schlamme der Anlage in Trail erzielt wurden. Die erste Reihe enthält die Analyse des lufttrockenen Schlammes, die zweite die des Rückstandes nach der Behandlung mit Eisenoxydsulfat, die dritte nach der Behandlung mit Flußsäure.

Tabelle 39.

H_2O . . .	14,5 %		
Au . . .	34,5 Unzen (1073 g)	36,44 Unzen (1133 g)	69,32 Unzen (2156 g)
Ag . . .	15,9 %	16,2 %	31,9 %
Cu	9,5 „	0,8 „	1,28 „
Pb . . .	16,0 „	17,6 „	33,1 „
Sb	25,91 „	25,03 „	3,72 „
As . . .	5,96 „	1,2 „	—
SiO_2 . . .	2,2 „	1,8 „	0,80 „

Auf Grund dieser Analysen berechnet sich die Verteilung der Bestandteile wie folgt:

Tabelle 40.

	In der Eisensulfatlösung Prozent	In der Fluoridlösung Prozent	Im Rückstand Prozent
Ag . . .	—	—	100
Au . . .	—	—	100
Pb . . .	—	—	100
Cu . . .	92	1	7
Sb . . .	8,5	84,5	6,75
As . . .	81	16	—
SiO_2 . . .	23	59	18

Verwendet man feuchten, nicht getrockneten Schlamm, so sind die Resultate etwas besser, da beim Trocknen eine das Eindringen der Lösungen erschwerende Klumpenbildung nicht zu vermeiden ist.

Da ein geringer Überschuß von Eisenoxydsulfat verwendet wird, so geht etwas Silber in Lösung. Man muß also, bevor man die Lösung vom Rückstande abfiltriert, mit metallischem Kupfer das überschüssige Oxydsulfat reduzieren und das Silber ausfällen. Bei Siedehitze benötigt man hierzu 2 bis 10 Stunden, je nach der aktiven Kupferfläche und dem vorhandenen Überschuß an Oxydsulfat. Um halbwegs rasch arbeiten zu können, genügen 4 Quadratfuß Kupferfläche pro Kubikfuß Lösung (etwa 13 qm/cbm).

Hat man das Silber ausgefällt, so geht das Absetzen und Filtrieren viel rascher vor sich. Die Lösung ist in kurzer Zeit klar abgesetzt, so daß der größte Teil ohne Filtration abgezogen werden kann. Der Rückstand wird entweder mit Wasser, am besten heiß, dekantiert oder filtriert. Man kann entweder Filterpressen anwenden oder horizontale Tücher, welche in flachen Behältern auf gelochten oder gerillten Holz- oder Bleiböden aufliegen. Auch Zentrifugen wurden schon für den gleichen Zweck verwendet. Kühlt das Material während der Filtration rasch ab, so ballt es infolge der Abscheidung von Antimonsäure zusammen.

Die Extraktion des Silbers erfordert einen beträchtlichen Überschuß an Eisenoxydsulfat, und selbst dann ist bei vielen Schlämmen die Extraktion eine recht unvollständige. Könnte man das Silber in getrennten Behältern laugen und mit Kupfer fällen, so könnte man die Kosten für das zweimalige Schmelzen und Scheiden des Silbers sparen. Bei 95 bis 100 ^{0} C. erzielt man eine bessere Silberextraktion als bei 80 ^{0} C. Dies zeigt ein Versuch mit einem Schlamme, welcher 79 % *Ag*, 12,6 % *Cu*, 4,12 % *Sb*, 0,88 % *Bi* und 3 % *Pb* enthielt und von der Raffination eines Reichbleies mit 10 bis 15 % Silbergehalt stammte. Das gefällte Silber wurde mit *HCl* gewaschen,

um Spuren von Sb_2O_3 und Bi_2O_3 auszuziehen. Es wurde ein sehr großer Überschuß an Oxydeisen verwendet, doch ist es zweifelhaft, ob das Resultat dadurch wesentlich beeinflußt wurde. Die Anwendung großer Mengen Lösung ist wahrscheinlich von wesentlicherem Einfluß. Die Einzelheiten des Versuches enthält Tabelle 41.

Tabelle 41.

Nr.	Gewicht des Schlammes Gramm	Volumen der Lösung Kubikzentimeter	Angewendet Fe'' Gramm	Zeit Stunden	Temperatur Grad C.	Rückstand Gramm	Gefällt Silber Gramm	Gehalt *Ag* vor dem Schmelzen Prozent	Extrahiert *Ag* Prozent
1	45	2500	50	3¼	80—85	13,5	25,7	98,71	71,4
2	45	2500	50	3¼	95—99	6,4	33,2	99,65	93,0

Bei der Behandlung von Kupferraffinerieschlämmen mit Eisenoxydsulfat geht die Auslaugung des Kupfers sehr rasch vor sich. Im Schlamme aus Blasenkupfer ist zu viel Schwefel vorhanden, als daß Silber in Lösung ginge. Es wurden verschiedene, in Tabelle 42 angeführte Versuche mit einem Schlamme von nachstehender Zusammensetzung durchgeführt: *Cu* 53,29 %, *Ag* 12,90 %, *Bi* 1,55 %, *Sb* 3,30 %, *As* 1,15 %, *S* 11,96 %, *Te* 1,97 %, *Se* 0,26 %, Blei Spuren, Gold nur Feuchtigkeit, nicht bestimmt.

Tabelle 42.

Nr.	Angewendet Gramm Schlamm	Angewendet Gramm *Fe*	Temperatur Grad C.	Volumen Kubikzentimeter	H_2SO_4 Prozent	Rückstand Gramm
1	200	161	90	—	—	122
2	100	100	85—92	1200	5	325
3	700	750	85—90	9500	4,2	Siehe Tabelle 43
4	700	750	85—92	10 000	4	Siehe Tabelle 43

Der Rückstand wurde mit Ätznatronlösung behandelt, um Schwefel, Antimon, Selen und wenn möglich Tellur in Lösung zu bringen. Tellur ging in Spuren in Lösung, Selen keines.

Tabelle 43.

Nr.	*NaOH* in Gramm	Volumen in Kubikzentimetern	Temperatur	Rückstand in Gramm	Geschmolzen mit	Produkt	Silber im Korn in Gramm
2	30	150	Siedehitze	19,7	10 g Salpeter, 7,5 g Soda	Goldhaltiger Stein und Schlacke	12,22
3	200	2000	„	159,5	90 g Salpeter, 100 „ Soda	Desgl.	1,63
4	200	2000	„	177	90 „ Salpeter, 100 „ Soda	Desgl.	1,63

Die Analyse des goldhaltigen Materials von 3 und 4 ergab: 86,55 % *Ag*, 5,37 % *Bi*, 5,99 % *Cu*, 1,62 % *Au*, 0,16 % *Fe*, Spuren *Sb*, kein *Pb*, kein *As*.

Der Rückstand von Versuch 1 wurde direkt auf Stein verschmolzen, ohne vorher mit *NaOH* zu laugen. Der Stein wog 48 g und enthielt 12,7 % *S*, 53,6 % *Ag*. Bei den anderen Versuchen wurde wahrscheinlich viel mehr Ätznatron angewendet, als notwendig war. Wahrscheinlich hätten 80 g Ätznatron auf 700 Teile Schlamm genügt. An Stelle von Ätznatron könnte man wohl auch unter Ersparnis an Betriebskosten Kalkmilch nehmen.

Bei der Behandlung von Kupferschlämmen geht der Prozeß bei 90° rasch und vollständig vor sich; bei 100° ballt sich der ausgeschiedene Schwefel zusammen und stört die Einwirkung. Man soll nur einen kleinen Überschuß an Oxydeisen verwenden und diesen durch Einhängen von Kupferplatten in die Lösung vor Entfernung des unlöslichen Rückstandes reduzieren.

Kehren wir zur Behandlung von Schlämmen aus der Bleiraffination zurück. Die Lösung enthält, wenn sie vom Rückstand abgezogen ist, Eisenoxydulsulfat, Kupfersulfat, arsenige Säure und Schwefelsäure, neben geringen Mengen von Arsen, Wismut, Kieselsäure und Fluorwasserstoffsäure. Sie wird auf Elektrolytkupfer unter gleichzeitiger Regeneration des Eisenoxydsulfates verarbeitet. Wurde der Schlamm nicht an der Luft getrocknet und dabei etwa zu zwei Dritteilen oxydiert, so ist eine besondere Behandlung der Lösung mit Kupferoxyd, mit metallischem Kupfer und Luftdurchleiten oder mit Kupferstein erforderlich.

Die Elektrolyse der Lösung erfolgt bei etwa 40°. Beim Abkühlen auf diese Temperatur oder etwas darunter kristallisieren etwa 10 g Antimonsäure pro Liter aus, ebenso der Überschuß an Arsen über die bei dieser Temperatur löslichen etwa 2 % arsenige Säure. Durch dieses Abkühlen gewinnt man also den Arsengehalt des Schlammes in hellen, harten Kristallen von arseniger Säure. Die Löslichkeit der As_2O_3 ist in heißer Lösung etwa 1 : 10, bei 20° C. etwa 1 : 100, man hat also genügenden Spielraum für Temperaturdifferenzen. Es bestehen zwei Modifikationen der arsenigen Säure. Wir haben es, wenigstens in der Kälte, mit der kristallinischen Form zu tun, von welcher nach Comeys Dictionary 10 Teile in 100 Teilen heißem Wasser und 1,7 Teile in 100 Teilen kaltem Wasser löslich sind. Die Löslichkeit in der reduzierten Eisenlösung ist davon nicht wesentlich verschieden.

Die Elektrolyse einer eisen- und kupferhaltigen Lösung zum Zwecke der Kupferfällung und Gewinnung einer Eisenoxydsulfatlösung wurde zum erstenmal von Bödy vorgeschlagen[1]).

Siemens & Halske[2]) hatten ein gleiches Verfahren vorgeschlagen, um Kupfer und Schwefelkupfer in Lösung zu bringen und aus dieser durch Elektrolyse das Kupfer zu gewinnen unter gleichzeitiger Regeneration des Eisenoxydsulfates. Siemens & Halske begegneten bei der Elektrolyse mancherlei Schwierigkeiten, die insbesondere in kurzer Haltbarkeit der Kohleanoden und schlechter Ausbeute an Eisenoxydsulfat bestanden. Die Korrosion der Kohleanoden war besonders störend. Der Verfasser hat gefunden, daß die Kathoden dauernd haltbar sind, wenn man sie in der Lösung in konstanter Bewegung erhält[3]).

Die Elektrolyse der reduzierten Eisenlösung wurde zum Gegenstand besonderer Untersuchungen gemacht, um den Einfluß festzustellen, den Änderungen in der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung auf die Stromdichte und die Badspannung haben.

Als Elektrodenmaterial wurde für diese Versuche an beiden Polen Graphit verwendet und die Anode mittels eines Exzenters im Elektrolyten konstant hin und her geführt. Stand die Anode still, so polarisierte sie sich in kurzer Zeit, so daß an ihr Sauerstoff gasförmig auftrat und wenig oder kein Eisenoxydsulfat entstand. Da die Anodenreaktion die Hauptquelle von Schwierigkeiten war, wurde vorläufig auf die Beschaffenheit des Kupferniederschlages an der Kathode keine Rücksicht genommen. Es wurde also ohne Anwendung eines Diaphragmas eine Lösung elektrolysiert, welche Eisenoxydulsulfat, Kupfersulfat und Schwefelsäure, in manchen Fällen auch Eisenoxydsulfat enthielt.

Die Versuche zeigen, daß der Einfluß der Temperatur ein ganz bedeutender ist. Die Resultate sind in den Fig. 11 bis 17 graphisch dargestellt. In den Ordinaten ist als Polarisation die elektromotorische Kraft angeführt, die über den für die Oxydation des Eisens erforderlichen Wert zur Anwendung kam.

Die Flächenangabe bezw. Stromdichte bezieht sich auf die Fläche, welche von Kohlenstäben von 1 Zoll (25,4 mm) Durchmesser und $1\,{}^{11}/_{16}$ Zoll (42,9 mm) Abstand von Mitte zu Mitte besetzt ist.

---

1) Amerik. Pat. 338150 vom 5. Januar 1886.

2) D. R. P. 42243 vom 14. September 1886. Engl. Pat. 14033 vom 1. November 1886.

3) Amerik. Pat. 803543 vom 7. November 1905.

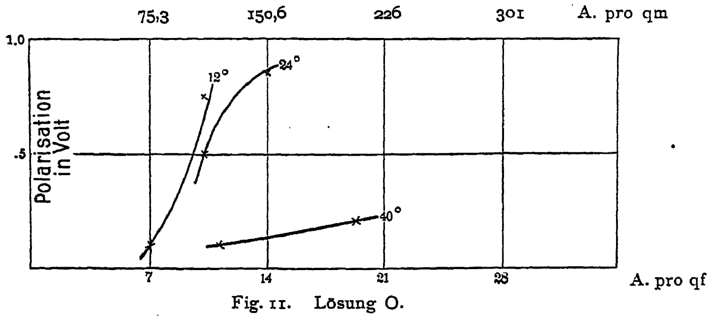


Fig. 11. Lösung O.

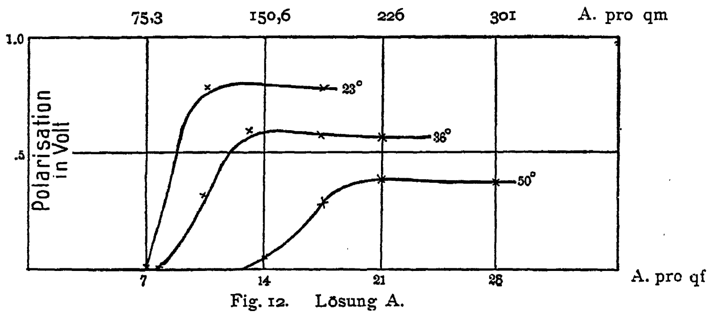


Fig. 12. Lösung A.

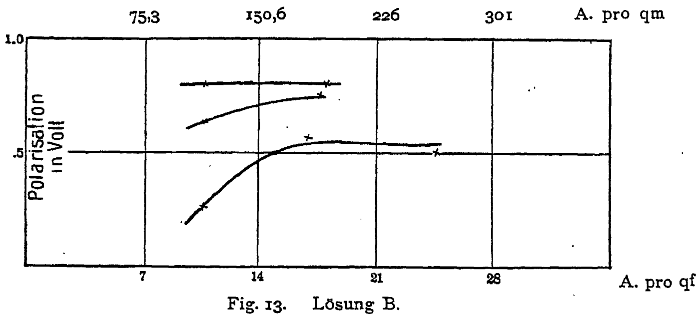


Fig. 13. Lösung B.

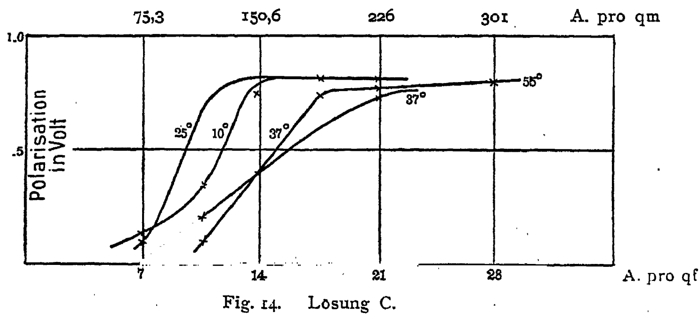


Fig. 14. Lösung C.

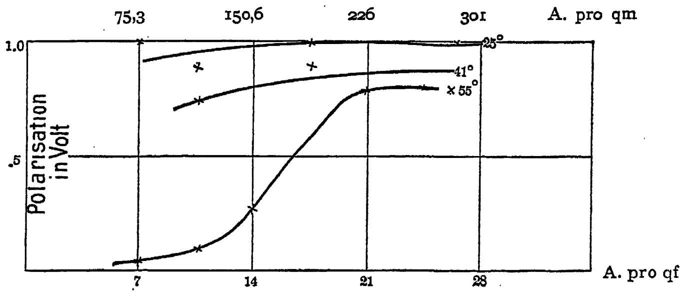


Fig. 15. Lösung D.

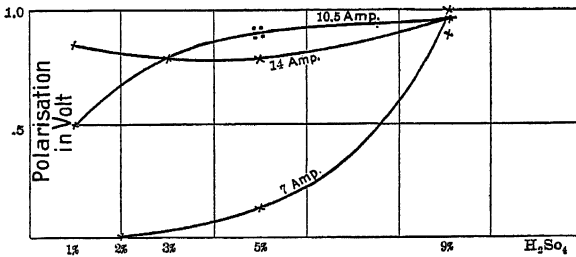


Fig. 16. Einfluß der Schwefelsäure bei 25 ⁰ C.

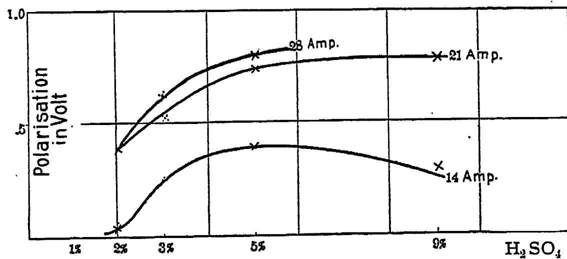


Fig. 17. Einfluß der Schwefelsäure bei 50 bis 55 ⁰ C.

Will man die Stromdichte auf die wirkliche Kohlenfläche beziehen, so sind die Werte mit 1,09 zu multiplizieren.

Es wurden folgende Lösungen untersucht:

Tabelle 44.

Lösung	*O* g	*A* g	*B* g	*C* g	*D* g
H_2SO_4 in 100 ccm . .	1	2	3	5	9
$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ in 100 ccm	5	5	5	5	5
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ „ 100 „	12	12	12	12	12

Es wurden auch Versuche mit den nachstehenden Lösungen durchgeführt:

Tabelle 45.

Lösung	O' g	A' g	B' g	C' g	D' g
H_2SO_4 in 100 ccm . .	1	2	3	5	9
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 ccm	5	5	5	5	5
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ „ 100 „	4	4	4	4	4
$Fe_2(SO_4)_3$ in 100 ccm .	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7

Die damit erzielten Resultate waren etwas verschieden. Es ist dies wahrscheinlich auf den Kupfermangel zurückzuführen, so daß Reduktion des Oxydeisens an dessen Stelle trat.

Diese letzteren Versuche zeigen nach Ansicht des Verfassers die Polarisation an der Anode am besten (siehe Fig. 18 bis 21).

Unter den Versuchsbedingungen ist zur Verhinderung der Polarisation jedenfalls Bewegung der Anode erforderlich. Bei höherer Temperatur, nahe dem Siedepunkte, ist die Bewegung der Anoden nicht mehr erforderlich[1]).

Man könnte natürlich auch bei niedrigen Temperaturen mit unbewegten Anoden arbeiten, wenn man dafür dem Elektrolyten an der Anodenoberfläche eine rasche Zirkulation erteilt. Diese müßte jedoch so energisch sein, daß sie im großen Maßstabe und bei den normalen Badkonstruktionen nicht durchführbar wäre.

Bei der Behandlung mancher Schlämme wurde gefunden, daß die Anoden sich trotz aller Gegenmittel, wie Erhöhung der Temperatur und der Bewegungsgeschwindigkeit, polarisierten. Beim Herausnehmen waren die Anoden schleimig anzufühlen. Nach dem Abbürsten gingen sie einige Stunden zufriedenstellend und polarisierten sich dann neuerdings.

Da das Verfahren mit Oxydulsulfatlösungen, welche nicht von der Behandlung von Bleischlämmen stammten, glatt verlief, so wurde der Ursache dieser Störungen nachgeforscht.

Den reinen Lösungen von Eisen- und Kupfersulfat mit freier Schwefelsäure wurden verschiedene Zusätze beigefügt, und zeigte sich bei der Elektrolyse, daß Gelatine, Zinn, Antimon, Wismut und lösliche Kieselsäure keinen nachteiligen Einfluß hatten.

Hingegen verursachte Kieselfluorwasserstoffsäure sehr schnell Polarisation. War die zugesetzte Menge verhältnismäßig groß, so bildete sich ein dicker Kieselsäureniederschlag an der Anode. Der Überzug von Anoden, welche bei der Behandlung von Bleischlämmen gedient hatten, bestand auch zum größten Teil aus Kieselsäure.

---

1) Amerik. Pat. angemeldet.

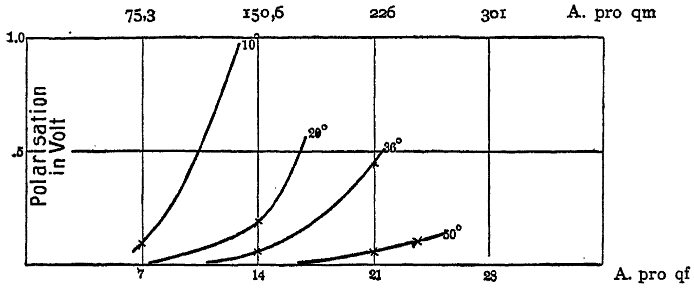


Fig. 18. Lösung A'.

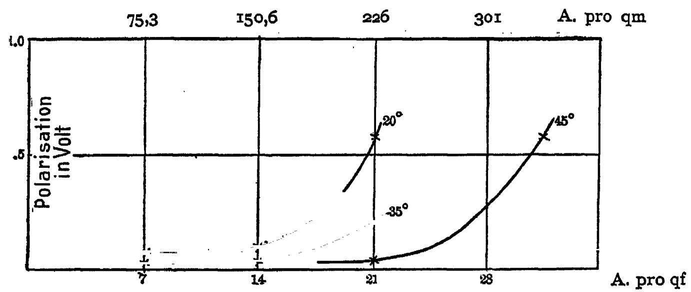


Fig. 19. Lösung B'.

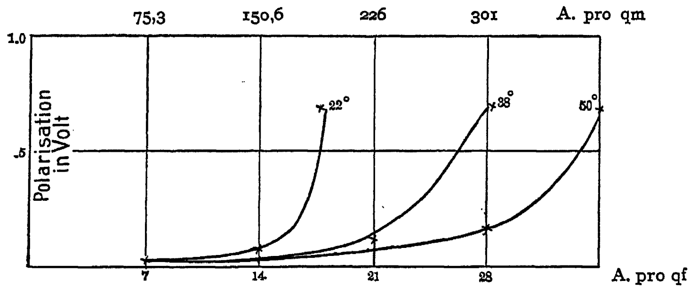


Fig. 20. Lösung C'.

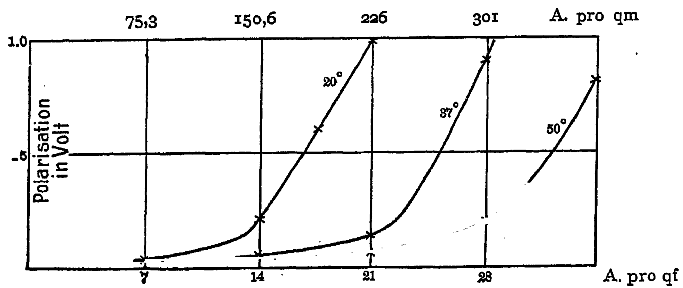


Fig. 21. Lösung D'.

Eine weitere, für das Arbeiten im großen Umfange wichtige Frage betrifft die Diaphragmen.

Mit Erfolg wurden die nachstehenden Diaphragmen versucht:

1. Holzdiaphragmen von $^5/_8$ Zoll (etwa 16 mm) Stärke, in welche möglichst nahe aneinander Löcher von $^3/_4$ bis $^7/_8$ Zoll (19 bis 22 mm) Durchmesser gebohrt waren. Die Löcher wurden mit Asbestwolle ausgefüllt.

2. $^1/_4$ zöllige (rund 6 mm starke) Asbestpappe, welche durch Aufsaugen einer geeigneten Menge Schwefel gehärtet war.

3. Doppeldiaphragmen aus gelochtem Bleiblech mit verschieden dicken Lagen Asbest dazwischen.

Holzdiaphragmen haben den Nachteil, daß man die Asbestpfropfen nicht genügend dicht einsetzen kann, so daß diese herausfallen. Bei Verwendung nicht reduzierter Lösungen fällt ferner Kupfer schwammig aus. Dieses wächst in die Pfropfen hinein, so daß man sie beim Herausheben der Anoden mit herauszieht.

Die mit Schwefel gehärteten Asbestdiaphragmen haben den Nachteil, daß sie sich im nassen Zustande etwas ausdehnen und werfen. Man kann dieser Schwierigkeit entgegenarbeiten, wenn man die Pappen vor dem Einsetzen in die Bäder ein bis zwei Wochen auswässert. Der Widerstand solcher Diaphragmen ist nur wenig höher (0,4 bis 0,5 Volt pro Bad) als bei Verwendung der durchlochten Bleibleche mit Asbesteinlagen.

Die zusammengesetzten Diaphragmen aus Blei und Asbestpappe haben den Nachteil, daß man mit den verhältnismäßig hohen Kosten des Bleies rechnen und ferner in den Bädern bei gleichmäßiger Temperatur arbeiten muß, da sonst die Bleibleche faltig werden.

Man muß natürlich, bevor man eine Wahl trifft, die Vor- und Nachteile gegenseitig abwägen; jedenfalls kann man mit jedem der angegebenen Diaphragmen gute Resultate erzielen.

Die vorstehend erwähnten gehärteten Asbestdiaphragmen werden wie folgt hergestellt: Die in dem Format von 40 Zoll im Quadrat (1 m im Quadrat) in den Handel kommenden Asbestpappen werden flach auf den Boden gelegt, mit gepulvertem Schwefel gleichmäßig eingestreut und dann durch eine Stunde oder darüber in einen Ofen eingesetzt, der heiß genug ist, um den Schwefel zu schmelzen. Der geschmolzene Schwefel wird von dem Asbest aufgesaugt. Die gleiche Behandlung wird auf der anderen Seite der Pappe wiederholt. Die heiße Pappe wird dann auf einer ebenen Unterlage abkühlen gelassen und gibt ein Blatt von beträchtlicher

Steifheit und Härte, welches in Wasser und Säurelösungen auch nach längerer Zeit nicht aufquillt. Man muß nur acht haben, die Pappe nicht zu stark mit Schwefel zu tränken, weil sie dann natürlich zu einem Nichtleiter wird. Die Wirkungsweise besteht darin, daß die Asbestfasern aneinander gekittet werden. Mit 2 bis 3 Pfund (0,91 bis 1,36 kg) Schwefel kommt man für 10 Quadratfuß (0,9 qm) Pappe von 1/4 Zoll (6,5 mm) Stärke aus.

Bezüglich der Konstruktionsdetails der Bäder für die Elektrolyse der Eisen- und Kupfersulfatlösungen sei auf das Kapitel VII verwiesen. Bei dieser Konstruktion kommt die Bleiauskleidung nur mit der Kathodenlauge in Berührung. Die Lösung enthält Eisenoxydulsulfat, Kupfersulfat und freie Schwefelsäure, und zwar annähernd 30 g Cu, 40 bis 50 g Fe als FeO und 20 bis 60 g H_2SO_4 im Liter. Sie läuft kontinuierlich den Kathodenabteilungen zu, in welchen der Elektrolyt auf rund 10 g Cu, 40 bis 50 g Fe als FeO und 20 bis 60 g H_2SO_4 pro Liter gehalten wird. Eine Öffnung, welche etwa 2 Zoll (25 mm) unter dem Bäderrand angebracht ist, dient als Überlauf für die Anodenlauge. Diese enthält im Mittel 8 bis 10 g Fe als FeO, 30 bis 40 g Fe als Fe_2O_3 und 20 bis 60 g H_2SO_4 pro Liter. Dadurch, daß die Lösung im Kathodenraum zufließt, steht dort das Flüssigkeitsniveau stets etwas höher, so daß die Lösung kontinuierlich durch die Diaphragmen gedrückt und ein Rückfließen der Anodenlauge zu den Kathoden vermieden wird. Die Anodenlauge ist spezifisch etwas schwerer als die Kathodenlauge. Die bezüglichen spezifischen Gewichte sind im Mittel 1,19 und 1,16.

Die Bäder werden in der Weise gebaut, daß durch das Einsetzen der Anodenkästen zwischen diesen sowie an den Seiten und am Boden Kathodenräume entstehen. Die Zirkulation der Kathodenlauge im Bade ist leicht zu bewirken. Die Zirkulation in den Anodenräumen erfolgt durch Heber, welche jeden Anodenkasten mit an der Seite der Bäder angeordneten Rinnen verbinden. Die Laugenbewegung wird durch Preßluft unterhalten. Die eine Rinne dient als Laugenzufluß, die andere als -abfluß. Die Heber sind mit entsprechenden Ansätzen versehen, um die Luft aus ihnen absaugen zu können.

Es wurden eingehende Versuche darüber angestellt, die Lösung in Zellen ohne Diaphragmen zu elektrolysieren. Die an den Anoden entstehende spezifisch schwerere Eisenoxydsulfatlösung sollte sich am Boden der Fällgefäße abschichten. Der Verfasser ist der Ansicht, daß eine solche Arbeitsweise bei Chloridlösungen vielleicht durch-

führbar, bei Sulfatlösungen aber sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist.

Nach der Behandlung mit der Eisenoxydsulfatlösung ist der Schlamm möglichst gut auszuwaschen, da sonst die zurückbleibenden Eisen- und Kupfersalze sich in der für die Antimonextraktion verwendeten Fluoridlösung anreichern. Das Kupfer kann übrigens, wie im Kapital III beschrieben, auch mittels Antimon entfernt werden. Ein Eisengehalt hingegen vermindert nur in untergeordnetem Maße die Stromausbeute bei der Antimonfällung.

Die Antimonlösung nimmt den größten Teil des vorhandenen Antimons, das noch vorhandene Arsen und Spuren von Wismut und Kieselsäure auf.

Die Löslichkeit des Wismuts in der Fluoridlösung ist gering, wenn man mit Säureüberschuß arbeitet. Ist dies nicht der Fall, so gehen beträchtliche Mengen in Lösung, die beim Zusatz von *HF*, vermutlich als BiF_3, wieder ausfallen. Bei Säureüberschuß gehen im Mittel 0,008 bis 0,010 g Wismut pro 100 ccm in Lösung.

Bei der Elektrolyse fällt das gelöste Wismut mit dem Antimon aus. In einem Falle, bei stark wismuthaltigem Schlamm, enthielt das Kathodenantimon 0,67 % *Bi*. Dies ist der höchste bisher beobachtete Gehalt, und entsprach dieser 0,035 g *Bi* pro 100 ccm Elektrolyt.

Bei der Behandlung des Schlammes mit *HF* nach der Laugung mit Eisenoxydsulfat gehen im Durchschnitt 95 % des Antimons in Lösung. Die Temperatur soll 30 bis 40 ° C. betragen, ein Überschuß von *HF* ist günstig. Die Gegenwart von H_2SO_4 in den Lösungen scheint ohne Einfluß zu sein. Weitere Details enthält die Tabelle 46.

Tabelle 46.

Schlammgewicht g	Überschuß an *HF* Prozent	Gewicht des Rückstandes g	Temperatur Grad C.	*Sb* im Schlamm Prozent	*Sb* im Rückstand Prozent	Extrahiert *Sb* Prozent
200	17	107,0	20	30,8	5,59	90,3
100	200	50,2	20	30,8	3,99	93,5
50	200	26,0	35 — 40	30,8	2,38	96,1
50	200	26,2	30 — 40	30,8	3,63	93,8

Die Fluoridlösung nimmt kein Silber auf. Es ist dies wahrscheinlich auf die Gegenwart noch anderer, nicht oxydierter Metalle zurückzuführen, welche ihrerseits Silber ausfällen. Die Antimonfluoridlösung wird mit K_2SO_4 oder Na_2SO_4 behandelt, um die vorhandene SiF_6 zu entfernen. Bei der Elektrolyse wird metallisches

Antimon gefällt unter Regeneration der Flußsäure. Nähere Details findet man an anderer Stelle.

Die Weiterbehandlung des unlöslichen Rückstandes wurde bisher nur durch Schmelzen auf Güldischsilber durchgeführt. Man kann hierzu verschiedene Flußmittel verwenden. Bei den Versuchen wurde in der Regel Soda genommen, was jedoch ein Mißgriff ist. Das Schmelzen mit Kieselsäure ist vorzuziehen, und bekommt man damit einen reineren Regulus. Es wird dabei das Bleisulfat durch die Kieselsäure unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, und der Schwefel- und Kohlenstoffgehalt des Schlammes wird oxydiert. Die Bleisilikatschlacke kann auf Blei verschmolzen werden, das nur Spuren von Silber enthält.

Das Schmelzen kann im Flammofen oder Tiegel erfolgen. Das letztere ist vorzuziehen, da dann kein Raffinationsschmelzen nötig ist.

Aus einem Schlamme der Anlage in Trail, welcher etwa 30 % *Sb*, 29 % *Ag*, 6 % *As*, 10 % *Pb* und 7 % *Cu* enthielt, wurde nach dem Extrahieren mit Eisenoxydsulfat und Flußsäure und dem Schmelzen mit Soda ein Güldischsilber mit 78,94 % *Ag*, 17,56 % *Pb*, 2,08 % *Au*, 0,81 % *Cu*, 0,47 % *Sb* und ohne *As* erhalten. Andere Schmelzen mit Kieselsäure ergaben ein viel reineres Metall, welches neben Gold und Silber nur Spuren von Kupfer und Blei enthielt.

Das metallurgische Ausbringen beim Eisenoxydsulfatverfahren ist ein ausgezeichnetes. 95 Pfund (43 kg) Schlamm von Trail enthielten auf Grund einer genauen Muffelprobe 445,83 Unzen (13,865 kg) Silber und 3,7 Unzen (115,07 g) Gold. Der Schlamm wurde versuchsweise in acht bis zehn Lagen unter stetiger Wiederverwendung der Lösung behandelt, und trotz einiger kleiner Verluste wurden 443,85 Unzen (13,804 kg) Silber und 3,65 Unzen (113,52 g) Gold gewonnen. Da die Goldbestimmung nur auf 0,1 Unze genau war, so war die Ausbeute an Gold wahrscheinlich im Verhältnis ebenso gut, wie die an Silber. Der Verlust an Silber war unter 0,5 %. Bei ungenauerer Schmelzprobe hätte man sogar um 0,75 bis 1 % mehr bekommen.

Es ist nicht zu empfehlen, der Eisensulfatlösung Kupfer und Sauerstoff in Form von Hammerschlag zuzuführen, da dieser zuviel metallisches Kupfer und Oxydul enthält. Kupfersulfat ist zu teuer, obwohl es nur das Gegenäquivalent für gerösteten Stein und Schwefelsäure ist. Man kann Türme mit Kupfergranalien verwenden, durch welche die Lösung unter gleichzeitigem Luftzutritt langsam fließt. Die Reaktion geht jedoch langsam vor sich und erfordert einen großen Vorrat an metallischem Kupfer. Auch ist das Kupfer

in dieser Form verhältnismäßig teurer, als wenn man gerösteten Stein verwendet.

Die Methoden zur Auslaugung von Kupfer aus geröstetem Kupferstein sind wohl bekannt. Eine der besten Beschreibungen verdanken wir Hofmann[1]). Das in der Anlage in Argentine, Kansas, behandelte Material enthält 40 % *Cu* und 12 bis 14 % *Pb*. Es wird in einer Kugelmühle bis auf 50 Maschen Korngröße gemahlen und in einem Pearceschen Schachtofen geröstet. Das geröstete Material wird neuerdings in der Kugelmühle auf die angegebene Korngröße gemahlen und in Rührwerken mit Wasser und Schwefelsäure gelaugt. Das Gemisch wird durch hölzerne Filterpressen geschickt und hierauf behufs Reinigung von Eisen, Arsen und Antimon mit einer weiteren kleinen Menge Stein unter gleichzeitigem Durchblasen von Luft behandelt.

Bei der Behandlung von Schlämmen kann das Einblasen von Luft wegfallen, da die Gegenwart von Oxyduleisen in der Lösung keine Nachteile bedingt. Es genügt eine Behandlung mit einem kleinen Überschusse von Kupferstein. Bei der Neutralisierung werden Arsen, Antimon und Kieselfluorwasserstoffsäure entfernt, und man erhält eine neutrale Lösung von Kupri- und Ferrisulfat. Dieser muß man, um an Kraft zu sparen, vor der Elektrolyse etwa 2 % H_2SO_4 zusetzen.

Der unlösliche Rückstand enthält beträchtliche Mengen Antimon, den größten Teil des Wismuts, falls die Lösung Spuren davon enthielt, endlich einen großen Teil des Bleies und etwas Kupfer. Würde man den Laugerückstand im Bleiofen einschmelzen, so würde man das Antimon und Wismut mit dem Blei gewinnen. Man kann im Durchschnitte annehmen, daß man zur Behandlung des Schlammes von einer Tonne Blei 59 Pfund (26,8 kg) Eisen als Oxyd benötigt. Der Stein enthält etwa 40 % *Cu* und 14 % *Pb*. Beim Einschmelzen des gelaugten Steines erhält man dann ein Rohblei mit etwa 20 % *Sb* und bis zu 16 % *Bi*, wenn größere Mengen dieses Metalles im Schlamme enthalten waren. Aus diesem Rohmetalle kann der Bleigehalt ohne Schwierigkeit auf dem gewöhnlichen Wege gewonnen werden. Der Anodenschlamm hiervon wäre mit verdünnter Salpetersäure auf Wismutsubnitrat und Antimonoxyd zu verarbeiten. Es dürfte wahrscheinlich vorteilhafter sein, den Heizrückstand vor dem Schmelzen mit Bleierz zu verdünnen, um ein an Antimon und Wismut ärmeres Rohmetall und geringere Verluste an diesen Metallen im Ofen zu erzielen.

---

1) Mineral Industry X, S. 231.

Enthält das Rohblei nur wenig Wismut, was gewöhnlich der Fall ist, also z. B. nur $^1/_4$ bis $^1/_2$ %, so wird dieser Bestandteil aus dem gelaugten Steine praktisch vollständig in dem Rohblei erhalten.

Fluoridverfahren. Weitere Versuche betrafen die Behandlung mit Antimonpentafluorid, ferner mit Ferrisulfat, dem so viel HF zugesetzt war, als der Bildung von Eisenfluorid entspricht. Ein Verfahren mit Ferrisulfat und Flußsäure hat vor der Behandlung mit Ferrisulfat allein den Vorteil, daß das Antimon mit dem Kupfer und Arsen in Lösung geht. Zur Zeit, als diese Versuche durchgeführt wurden, strebte der Verfasser an, das Silber gleichzeitig mit Kupfer, Arsen usw. in Lösung zu bringen. Die Gegenwart von HF befördert aber in keiner Weise die Löslichkeit des Silbers, so daß die Versuche nach dieser Richtung aufgegeben wurden. Legt man aber auf die Lösung des Silbers keinen Wert, so wäre das Verfahren einfach und schnell, und besonders dann von Wert, wenn es gelingt, das Arsen durch Kristallisation als As_2O_3 abzuscheiden und für die Elektrolyse der Lösung eine Diaphragmenzelle zu konstruieren, welche von Flußsäure nicht angegriffen wird. Man würde also Kupfer, Antimon und Arsen in Lösung bringen und einen Rückstand erhalten, welcher aus Bleisulfat, Silber, Gold und Wismutfluorid besteht. Die Lösung bestünde aus Ferrisulfat, Kuprisulfat, Antimonfluorür und arseniger Säure, 0,01 bis 0,02 % Wismut und Fluorzinn, falls der Schlamm Zinn enthielt.

Die Lösung wäre mit Antimonanoden und Kupferkathoden bei einer Stromdichte von 3 bis 5 Amp/Quadratfuß (32 bis 54 Amp/qm) so lange zu elektrolysieren, bis nahezu alles Kupfer ausgefällt ist. Hierauf müßte man kurze Zeit in einer besonderen Zelle mit Antimonanoden und Kupferkathoden arbeiten, um den Rest des Kupfers mit etwas Antimon auszufällen. Die Lösung wäre dann elektrolytisch auf metallisches Sb unter gleichzeitiger Regeneration des Ferrisalzes zu verarbeiten und, wenn möglich, zu einem geeigneten Zeitpunkte die As_2O_3 auszukristallisieren.

Der behandelte Schlamm hatte wechselnde Zusammensetzung:

Ag	29,2 %,
Cu	7,1 „
Pb	10,2 „
Sb	30,5 „
As	6,1 „
O	6,0 „
H_2O	nicht bestimmt.

Einige Versuchsresultate sind in Tabelle 47 enthalten.

Tabelle 47.

Schlamm g	*HF* g	H_2SO_4 g	Fe''' g	Temperatur	Volumen ccm	Gelöst *Ag* g	Überschuß Fe''' g
100	30	200	130	heiß	4000	10,5	75
50	15	85	30	„	700	keines	—

Nach zweimaliger Behandlung wurde das Filtrat mit frischem Schlamme aufgekocht, um Kupfer und Arsen zu entfernen. Hierauf wurde elektrolysiert: Bleikathode, $D = 9$ bis 18 Amp/Quadratfuß (97 bis 194 Amp/qm); Bleianode, $D = 54$ bis 108 Amp/Quadratfuß (592 bis 1184 Amp/qm). Das gefällte Antimon enthielt 1,62 % *Cu* und 5,85 % *Pb* (von der Kathode).

Das Verfahren wurde in der Weise abgeändert, daß nicht oxydierter Schlamm mit Eisenfluorid und Schwefelsäure in genügender Menge behandelt wurde, um das Antimon auszulaugen und dann mit Ferrisulfat allein, entsprechend dem Kupfergehalte.

Der Schlamm hatte die gleiche Zusammensetzung wie oben, war jedoch mit Blei und Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt worden, um ihn so weit als möglich in den ursprünglichen metallischen Zustand zu bringen.

Die erste Lösung enthielt in 3240 ccm 76 g Fe''', 125 g *HF*, 100 g H_2SO_4. Nach der Laugung enthielt sie 4,68 g *Cu*, 47,35 g *Sb* und 8,02 g *As*. Beim Stehen in einer Bleipfanne fiel alles Kupfer und ein kleiner Teil des Antimons aus dem Blei aus.

Die zweite Lösung, mit welcher der Schlamm behandelt wurde, enthielt in 2800 ccm 110 g Fe''' und 150 g H_2SO_4. Nach dem Laugen enthielt die Lösung 47,25 g Silber. Diese wurden mit metallischem Kupfer ausgefällt, von welchem 41 g in Lösung gingen. Nach der Silberfällung enthielt die Lösung kein *Ag*, 50,9 g *Cu*, 2,14 g *Sb*, 3,12 g *As*. Der Rückstand enthielt 63,5 % $PbSO_4$, 2,42 % *Pb*, kein *Cu*, 6,24 % *Sb*, 0,5 % *As*.

Die Versuchsresultate sind in Tabelle 48 enthalten.

Tabelle 48.

	Im Schlamme g	In der Fluoridlösung g	In der Sulfatlösung g	Im Rückstande g
Silber	58,4	—	47,25	—
Kupfer	14,2	4,68	10,30	keines
Arsen	12,2	8,02	3,25	0,49
Antimon	61,0	47,35	2,23	6,17
Blei	20,4	—	—	0,45

Die Fluoridlösung wäre auf Eisenfluorid und Antimon, die Sulfatlösung auf Ferrisulfat und metallisches Kupfer zu elektrolysieren.

Antimonfluorid. Bei einem solchen Verfahren würde mit Ausnahme von Gold, Blei und Wismut alles in Lösung gehen. Es war dabei angenommen, daß Antimonfluorid energischer oxydiert als Eisenfluorid.

Der Verfasser elektrolysierte eine Lösung, welche rund 14 % *Sb* als SbF_3 enthielt mit Graphitanoden und Bleikathoden, die durch Baumwollstoff getrennt waren. Durch Zusatz von KF war vorher die H_2SiF_6 als K_2SiF_6 ausgefällt worden. Die Reaktion



$$5\,SbF_3 = 3\,SbF_5 + 2\,Sb$$

erfordert rund 1,45 Volt, die Polarisation beträgt rund 0,2 Volt. Die Stromdichte betrug an den Kathoden 21 bis 40 Amp/Quadratfuß (226 bis 430 Amp/qm) und war an den Anoden etwas geringer.

Bei der höheren der angegebenen Stromdichten war die Badspannung 2,35 Volt. Die Versuche kann man als erfolglos bezeichnen, da die Reduktion des SbF_5 oft Schwierigkeiten bereitet und auch seine Einwirkung auf den Schlamm eine viel zu langsame ist.

Ferrisalze starker einbasischer Säuren. Versuche mit Ferriazetat ergaben kein Resultat. Andererseits können mit den an früherer Stelle angeführten starken Säuren und insbesondere mit Methylschwefelsäure, deren Herstellung im IV. Kapitel behandelt wird, in einer einzigen Operation Wismut, Kupfer, Arsen und Blei aus dem Schlamme ausgelaugt werden, während Silber, Gold und Antimontrioxyd zurückbleibt. Aus der Lösung fällt HF unlösliches Wismutfluorid, Blei das Kupfer aus. Es bleibt eine Lösung von methylschwefelsaurem Eisenoxydul und Blei zurück, welche durch Elektrolyse auf das Ferrisalz und metallisches Blei zu verarbeiten wäre. Im Gegensatze zu Ferrosulfat wird das Ferromethylsulfat an der Kohleanode schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht oxydiert, ohne daß es notwendig ist, die Anode zu bewegen.

Die Reaktion:



$$Fe(SO_4 \cdot CH_3)_2 + SO_4 \cdot CH_3' = Fe(SO_4 \cdot CH_3)_3$$

verläuft viel leichter als



$$2\,FeSO_4 + 2\,HSO_4' = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4.$$

Im ersten Falle reagiert das Anion auf ein Molekül, welches in großer Menge vorhanden ist, während im zweiten Falle eine doppelte Wechselwirkung erforderlich ist, die natürlich verhältnismäßig weniger oft stattfindet.

Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel. Wird eine Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei mit Kohleanoden und Bleikathoden elektrolysiert, so erhält man an der Anode einen festen und glatten Niederschlag von PbO_2. Enthält die Lösung außerdem noch Gelatine, so ist auch der Kathodenniederschlag glatt. In dieser massiven Form ist das Bleisuperoxyd nicht wirksam. Wird es jedoch fein gemahlen und bei Gegenwart von Kieselfluorwasserstoffsäure mit dem rohen Schlamme gemischt, so werden die darin enthaltenen Metalle oxydiert.

Der freie Kieselfluorwasserstoffsäure enthaltende Elektrolyt von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei wurde mit Schlamm und Bleisuperoxyd gemischt. Es sollte Blei, Kupfer und Silber herausgelöst werden und Antimontrioxyd und Gold im Rückstande bleiben. Die Resultate waren weder bezüglich Metallextraktion, noch bezüglich der erforderlichen Dauer der Einwirkung zufriedenstellend.

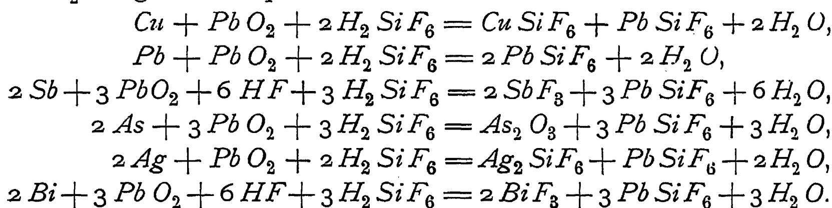
Spätere Versuche zeigten, daß es möglich ist, genügende Mengen HF anzuwenden, um alles Antimon zusammen mit den anderen Metallen in Lösung zu bringen. Man kann einer Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei, welche z. B. 5 bis 6 % Blei und 15 % SiF_6 enthält, in der Kälte etwa 5 % wasserfreie HF zusetzen, ohne daß Blei ausfällt. Bei höherer Temperatur kann man noch wesentlich größere Mengen zusetzen. Der Grund dafür liegt darin, daß die Kieselfluorwasserstoffsäure eine viel stärkere Säure ist als die Flußsäure. Sie ist also imstande, das unlösliche Bleifluorid bis zum Erreichen eines gegebenen Gleichgewichtszustandes zu zersetzen. Andererseits kann man eine Lösung von Antimontrifluorid in beliebiger Menge der Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei zusetzen, ohne daß Bleifluorid ausfällt. Man muß also bei Gegenwart einer gewissen Menge von Fluorwasserstoffsäure in der Lage sein, das Antimon gleichzeitig mit dem Blei in Lösung zu bringen. Außerdem kann man aus einer gemischten Lösung von Antimonfluorid und kieselfluorwasserstoffsaurem Blei durch Elektrolyse mit Bleianoden und Kohlekathoden das Antimon leicht ausfällen. Es wird Antimon an der Kathode niedergeschlagen, während an der Anode kieselfluorwasserstoffsaures Blei in Lösung geht, bis der Gehalt des Elektrolyten an Flußsäure ziemlich hoch wird und sich dann um die Anode herum Blei als PbF_2 abscheidet. Der Verfasser ist der Ansicht, daß man auf den obigen Voraussetzungen ein gutes Verfahren zur Schlammverarbeitung gründen könnte. Die Versuchsresultate sind vorläufig nicht vollständig befriedigend gewesen. Aus der Wirkung von Bleisuperoxyd auf Antimonfluorür bildet

sich anscheinend Antimonfluorid. Jedenfalls geht das Antimon aus dem Schlamme in einer nicht weiter reduzierbaren Form in Lösung.

33 g eines an der Luft oxydierten Schlammes aus Trail, der etwa 15,8 % *Ag*, 8,2 % *Cu*, 16,0 % *Pb*, 26,0 % *Sb* und 5,96 % *As* enthielt, wurde mit 150 ccm $H_2\,SiF_6$, 17 ccm 50prozentiger *HF* und 50 ccm Wasser behandelt, unter Zusatz von 25 g feingemahlenem, durch Elektrolyse erhaltenem $Pb\,O_2$. Beim Zusatze des Superoxyds erwärmte sich die Lösung etwas, was von einer energischen Reaktion zeugt. In Lösung ging etwa die Hälfte des Silbers neben allen anderen Metallen, mit Ausnahme des Arsens. Hätte man den Schlamm nicht vorher an der Luft oxydieren lassen, so wäre bedeutend mehr $Pb\,O_2$ erforderlich gewesen.

Das Silber wurde durch Fällung mit Kupfer entfernt und hierauf die Lösung mit Kohleanoden und Kupferkathoden elektrolytisch behandelt, um das $Pb\,O_2$ und das Kupfer wieder zu gewinnen. Der Kupferniederschlag war bis zur Fällung des größten Teiles des Kupfers gut. Dann wurde der Kathodenniederschlag dunkel, anscheinend infolge eines Bleigehaltes. Antimon war im Kathodenniederschlage nicht enthalten.

Bei einem anderen Versuche wurde nicht oxydierter, besonders hergestellter Schlamm, der im trockenen Zustande 4,5 % *Ag*, 1,1 % *Bi*, 17,4 % *Cu*, 38,0 % *Sb*, 12 % *As* und 11,0 % *Pb* enthielt, mit einem Bleielektrolyten mit 4 % *Pb* und 20 bis 25 % SiF_6 behandelt. Die Lösung war durch Elektrolyse einer Lauge erhalten worden, welche hohen Bleigehalt und etwas *HF* aufwies, jedoch nicht genügend, um je Fluorblei auszufällen. Der Gehalt an *HF* genügte für den Versuch, so daß keine Flußsäure zugesetzt wurde. Bei Zusatz der für die nachstehenden Reaktionen erforderlichen Menge $Pb\,O_2$ stieg die Temperatur sehr rasch.



$$Cu + Pb\,O_2 + 2\,H_2\,SiF_6 = Cu\,SiF_6 + Pb\,SiF_6 + 2\,H_2\,O,$$
$$Pb + Pb\,O_2 + 2\,H_2\,SiF_6 = 2\,Pb\,SiF_6 + 2\,H_2\,O,$$
$$2\,Sb + 3\,PbO_2 + 6\,HF + 3\,H_2\,SiF_6 = 2\,SbF_3 + 3\,Pb\,SiF_6 + 6\,H_2\,O,$$
$$2\,As + 3\,Pb\,O_2 + 3\,H_2\,SiF_6 = As_2\,O_3 + 3\,Pb\,SiF_6 + 3\,H_2\,O,$$
$$2\,Ag + Pb\,O_2 + 2\,H_2\,SiF_6 = Ag_2\,SiF_6 + Pb\,SiF_6 + 2\,H_2\,O,$$
$$2\,Bi + 3\,Pb\,O_2 + 6\,HF + 3\,H_2\,SiF_6 = 2\,BiF_3 + 3\,Pb\,SiF_6 + 3\,H_2\,O.$$

Die wirkliche Temperaturzunahme betrug 15°, während nach den Reaktionen eine solche von etwa 26° zu erwarten gewesen wäre, was 57,5 % der erwarteten Wärmeentwicklung entspricht. Es wurde angenommen, daß die Differenz auf den unvollständigen Verlauf der Reaktionen zurückzuführen sei. Zweifellos ist dies in beträchtlichem Umfange zutreffend, doch ist andererseits auch die

Bildung von Antimon- und Arsenverbindungen von höherer Valenz wahrscheinlich. Der Rückstand betrug etwa 30 % des ursprünglichen Trockengewichtes.

Wurde die Lösung samt dem Rückstande noch stark erhitzt, so wurde noch eine weitere Einwirkung erzielt, die sich in weiterer teilweiser Lösung des Schlammes und Reduktion der Lauge bemerkbar machte.

Die Vorteile eines solchen Verfahrens wären ganz wesentliche. Besonders hervorzuheben wären die nachstehenden Umstände:

1. Der Schlamm brauchte nicht gewaschen, ja gar nicht aus den Bädern herausgenommen zu werden, da die Lösung für die Schlammbehandlung und der Elektrolyt für die Bleiraffination die gleiche Zusammensetzung hätten. Der in der Schlammanlage sich ergebende Laugenüberschuß aus dem Elektrolytgehalte des Schlammes könnte, nach entsprechender Reinigung, zur Elektrolyse zurückgehen.

2. Die Metalle würden direkt durch Elektrolyse in genügender Reinheit gewonnen.

3. Die elektrolytischen Bäder wären von größter Einfachheit, und wären keine Diaphragmen erforderlich.

Als Hauptnachteile wären entgegenzuhalten, daß man eines großen Vorrats an zu mahlendem PbO_2 bedarf und die Schlammbehandlung bei höherer Temperatur erfolgen müßte.

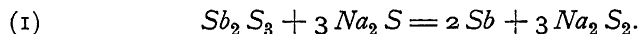
Man würde folgende elektrolytischen Niederschläge erhalten: Einen reinen Kupferniederschlag, ein Gemenge von Kupfer und Antimon, reines Antimon, unreines Blei mit dem größten Teile des Arsens und etwas Antimon. Man könnte die Zwischenprodukte in der gleichen Lösung raffinieren, indem man die unreinen Kathoden in einer eigenen Zelle als Anode schaltet und durch diese die Lauge von entsprechender Zusammensetzung aus dem Betriebe ableitet. So kann man z. B. die zwischen der Kupfer- und Antimonfällung erhaltenen Kupfer-Antimon-Kathoden in der kupferhaltigen Lösung raffinieren, ehe diese zur Elektrolyse geht. Auf diese Weise würden sich die unreinen Kathoden nicht anhäufen, während natürlich eine gewisse Menge stets in der Aufarbeitung wäre. Bei dem gegebenen Beispiele gehen Kupfer und Antimon an der Anode in Lösung, während nur Kupfer gefällt wird, hingegen das Antimon sich in der Lösung anreichert. Der Kraftverbrauch würde für eine Tonne Rohblei von gewöhnlicher Zusammensetzung, also mit z. B. 1 % *Sb*, 0,5 % *Cu*, 0,5 % *Ag* und 0,3 % *As*, etwa 45 Kilowatt/Stunden betragen, was gewiß wenig ist. Tatsächlich ist der Kraftbedarf bei dem in Rede stehenden Verfahren geringer als bei irgend-

einem anderen der bisher besprochenen Verfahren zur elektrolytischen Verarbeitung des Schlammes.

Alkalisches Regenerationsverfahren. Größere Mengen der Schlammbestandteile kann man nur mit Alkalilösungen ausziehen, wenn diese Sulfide enthalten. Es wurden auch Versuche mit Hypochloritlösungen durchgeführt, und erzielt man auch damit eine gute Extraktion des Arsens. Auf alle anderen Bestandteile war aber die Einwirkung nur eine ganz geringfügige. Einige Vorversuche mit Hyposulfitlösungen gaben auch bei Gegenwart von tetrathionsauren Salzen keine Resultate.

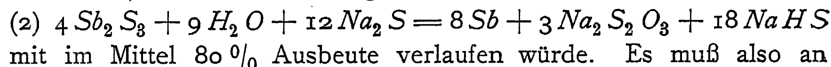
In Schwefelnatrium suspendierter Schlamm gibt beim Durchblasen von Luft das Antimon und Arsen leicht ab[1]). Die Oxydation mit Luftsauerstoff verläuft in alkalischen Lösungen oder solchen einbasischer Säuren, wie Salzsäure, viel glatter als in der gewöhnlich angewendeten Schwefelsäure. Der Schwefel wird durch den Sauerstoff frei gemacht und in Lösung gebracht. Seine Verbindungswärme mit Antimon und Arsen bei gleichzeitiger Bildung von Sulfosalzen ist wahrscheinlich größer als die mit Kupfer und Silber. Man müßte also erwarten, daß man eine gute Extraktion von Antimon und Arsen erreichen kann, ohne daß sich gleichzeitig viel Schwefelkupfer und Schwefelsilber bildet. Das Blei würde aber wahrscheinlich zu Schwefelblei umgesetzt werden.

Die Elektrolyse der Sulfoantimonlösungen hat Borchers[2]) beschrieben. Das Antimon wird vollständig gewonnen, doch ist die Stromausbeute weit von der theoretischen. Die Vorgänge an der Anode bestehen hauptsächlich in der Abscheidung von Schwefel, der als Polysulfid in Lösung geht, und in dem Auftreten von Natriumhyposulfit. Die Polysulfide können direkt als Lösungsmittel für neue Schlammengen wieder verwendet werden, während die Bildung von $Na_2 S_2 O_3$ einen mindestens vorübergehenden Verlust darstellt. Die erwünschteste Reaktion ist:



(1) $$Sb_2 S_3 + 3 Na_2 S = 2 Sb + 3 Na_2 S_2.$$

Aus den Angaben von Borchers kann man in den beiden angeführten Fällen den Nutzeffekt für diese Reaktion mit 35,8 % berechnen, während die weniger erwünschte Reaktion:



(2) $$4 Sb_2 S_3 + 9 H_2 O + 12 Na_2 S = 8 Sb + 3 Na_2 S_2 O_3 + 18 NaHS$$

mit im Mittel 80 % Ausbeute verlaufen würde. Es muß also an

---

1) Versuche in Trail zeigten hingegen, daß das Arsen zum größten Teile unlöslich ist.

2) Elektrometallurgie, 3. Auflage, S. 484.

der Kathode neben der Antimonfällung auch Abscheidung von Wasserstoff erfolgt sein, was ja einleuchtend ist, da alles Antimon ausgefällt wurde.

Die beiden Reaktionen (1) und (2) verlaufen im gegenseitigen Verhältnis von etwa 31 % zu. 69 %.

Eine andere Frage ist, was mit dem Arsen geschehen soll, das sich in der Lösung anreichert. Die Stromausbeute in bezug auf die Antimonfällung ist gering, trotzdem Diaphragmen angewendet werden[1]. Die bei der Elektrolyse von Ferrisulfatlösungen entsprechende Diaphragmenkonstruktion (durchbohrte Bleiplatten mit Asbestzwischenlage) kann auch hier Verwendung finden, nur muß man das Blei durch perforierte Eisenbleche ersetzen.

Die Regeneration des Thiosulfates zu Sulfid könnte in der Weise erfolgen, daß man zur Trockne eindampft und das Gemisch von $NaSH$, Na_2S_2, $NaOH$ und $Na_2S_2O_3$ mit Kohle reduziert und auf diese Weise Sauerstoff und Wasser entfernt.

Der Rückstand von der Schlammextraktion würde, selbst wenn er nur aus Sulfiten besteht, keine großen Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung bereiten. Er wäre auf Stein zu verschmelzen, und müßte man den gemahlenen Stein mit konzentrierter Schwefelsäure behandeln.

Behandlung mit kieselfluorwasserstoffsaurem Kupfer. Kupfer steht in der Spannungsreihe für kieselfluorwasserstoffsaure Lösungen nach Arsen, Antimon, Wismut und Blei. Es ist also anzunehmen, daß bei der Behandlung des Schlammes mit einer Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei, die etwas HF enthält, die angeführten Metalle in Lösung gehen, während die entsprechende Menge Kupfer gefällt wird. Der Rückstand wäre auf Kupfer und Silber zu verarbeiten, die arsen-, antimon-, blei- uud wismuthaltigen Lösungen hingegen in gleicher Weise wie schon angegeben. Diese erwartete Reaktion tritt jedoch nicht ein, und wird das Resultat durch Zusatz von HF nicht besser.

Pressen des Schlammes zu Anodenplatten für direkte Elektrolyse. Aus verschiedenen Gründen würde ein solches Verfahren das naheliegendste sein. Es ist nur die durchzuführende Raffination eine ziemlich komplizierte Elektrolyse, die jedoch keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bietet. Als erste Lösung müßte man eine solche von kieselfluorwasserstoffsaurem Kupfer mit freier Kieselfluorwasserstoffsäure und wenigen Prozenten Flußsäure an-

1) In Trail betrug sie 40 %.

wenden. An der Anode gehen Blei, Arsen, Antimon, Wismut und Kupfer in Lösung, während Kupfer an der Kathode ausfällt. Man müßte fortwährend frische Kupferlösung zuführen, während der Elektrolyt sich an Blei, Arsen und Antimon anreichert und etwas Wismut und Kupfer enthält. Diesen kann man so aufarbeiten, daß er nur sehr wenig Antimon und Arsen neben sehr viel Blei enthält.

Als letzte Operation bliebe die Elektrolyse in einer Diaphragmenzelle mit Kupferanoden und Bleikathoden, so daß man Blei gewinnt und die ursprünglich angewendete Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Kupfer wieder regeneriert. Man könnte diese Elektrolyse auch in einer Schichtungszelle durchführen, wobei eine horizontale Bleikathode über einer liegenden Kupferanode anzuordnen wäre.

Oxydation von suspendiertem Schlamm durch Einblasen von Luft. In Trail verarbeitete man den Schlamm zuerst in der Weise, daß man ihn in mit Blei ausgekleideten Gefäßen in einer Lösung von Schwefelsäure und Kochsalz suspendierte und Luft durchblies. Es gingen dabei im Laufe von zwei bis drei Tagen Antimon und Arsen in Lösung, worauf man das Antimon durch Verdünnen mit Wasser ausfällte. Trotzdem das Antimon in Lösung gebracht werden konnte, mußte man das Verfahren aufgeben, da man keine geeigneten Vorrichtungen für das Einschmelzen des unlöslichen Schlammrückstandes erhalten konnte. Das Einschmelzen wurde in Tiegeln vorgenommen, die aber durch die verwendeten basischen Flußmittel sehr rasch angegriffen wurden. Auch war die Leistungsfähigkeit der ganzen Einrichtung eine zu geringe. Endlich waren die Kosten für Schwefelsäure und Kochsalz ziemlich hoch. Bei den Laboratoriumsversuchen hatte man die Lösung des Antimons in drei Tagen erreicht. Unglücklicherweise hatte man auf die Angaben in der Literatur vertraut, daß die Oxydation von suspendiertem Schlamm in Schwefelsäure mittels Lufteinblasens leicht sei. Die lange Dauer beim Laboratoriumsversuch schrieb man dem kleinen Umfang der Versuche und der geringen Höhe der von der Luft durchstrichenen Schichten zu. Das Verfahren ist übrigens durchführbar, wenn Kochsalz und Schwefelsäure billig sind und ein genügender Fassungsraum an Behältern zur Verfügung steht.

Oxydation an der Luft selbst, bei Gegenwart von Schwefelsäure, wird wahrscheinlich noch langsamer verlaufen. Man sollte annehmen, daß die Gegenwart von Eisensalzen, die durch den Luftsauerstoff von der Oxydulstufe zur Oxydstufe gebracht werden, den

Prozeß fördern sollte. Die Oxydation von beispielsweise sauren Ferrosulfatlösungen durch Luft geht aber nur äußerst langsam vor sich. Der Verfasser nahm seinerzeit an, daß man auf diesem Wege Eisenoxydsulfat herstellen könnte, das immer wieder zur Anwendung kommen sollte. Das Kupfer und Arsen sollte man von Zeit zu Zeit auskristallisieren und so viel frische Schwefelsäure zugeben, als durch den Kupfervitriol dem Kreislauf entzogen worden war. Es wurden die verschiedensten Anordnungen, einschließlich der Verwendung von Platinmohr als Katalysator, versucht, ohne einen Erfolg zu erzielen.

Die erforderliche Oxydation des Eisens kann übrigens auch auf einem anderen Wege erzielt werden. Die Eisenvitriollösung, welche bei der Schlammbehandlung abfällt und möglichst heiß und konzentriert sein soll, wird abgekühlt, wobei das Ferrosulfat auskristallisiert. Die Kristalle werden langsam getrocknet und geröstet, und erhält man leicht eine Oxydation zu basischem Oxydsulfat ohne Verluste an Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Das erhaltene Röstprodukt war in der nach der Kristallisation zurückgebliebenen Lauge vollständig löslich.

Röstverfahren. Für die Vorbereitung des Schlammes behufs weiterer Behandlung kommen zwei Röstverfahren in Frage. Entweder man röstet den Schlamm für sich selbst oder unter Zusatz von Schwefelsäure[1]. Für sich allein geröstet, entzünden sich manche Schlämme von selbst, sobald sie trocken sind. Es entweichen dann große Mengen von Arsendämpfen, und erhält man ein gelbes Röstprodukt, welches zum großen Teil von sauren Lösungen, selbst Flußsäure, nicht angegriffen wird. Es scheint das Antimon in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt zu werden, welche allen Lösungsversuchen widersteht und nur auf schmelzflüssigem Wege weiter verarbeitet werden kann. Geht man von einem Schlamme aus, welcher vorher durch Trocknen und Stehen an der Luft ziemlich voroxydiert wurde, so erhält man eine weniger empirische Reaktion und ein weniger feuerbeständiges Produkt. Aber selbst in diesem Falle erreicht der in HF als SbF_3 lösliche Teil des Antimons nur etwa 60 %. Das überoxydierte Antimon ist auch beim Kochen mit saurer Ferrosulfatlösung nicht in nennenswerter Menge reduzierbar.

Manche Schlämme können übrigens durch Trocknen und mäßiges Erhitzen auf etwa 100 bis 150 ° erfolgreich oxydiert werden. Die Oxydation ist natürlich keine vollständige. Man behandelt

1) E. F. Kern, Amerik. Pat. 803601 vom 7. November 1905.

hierauf den Schlamm mit heißer, verdünnter Schwefelsäure und einer genügenden Menge Natronsalpeter, um die Oxydation zu vervollständigen. Kupfer und Arsen gehen in Lösung. Den Rückstand laugt man nach dem Waschen mit Flußsäure und erhält Antimonfluorür. Für das Trocknen und Erhitzen dienen lange Eisen- oder Bleipfannen, die unter dem Boden durch Dampfschlangen 24 bis 48 Stunden erhitzt werden. Der Schlamm wird in Lagen von etwa 4 Zoll (10 cm) ausgebreitet, und zwar in der gleichen klumpigen Form, in der er von den Filtern kommt. Die Extraktion des Kupfers und Arsens nimmt man am besten in mit Blei ausgekleideten Behältern vor, die mit Rührwerk versehen sind. Die Filtration kann man entweder in Filterpressen durchführen oder auf horizontalen Tuchfiltern, mit oder ohne Vakuum darunter. Man soll möglichst rasch abfiltrieren, damit die Masse nicht zu sehr abkühlt und arsenige Säure oder andere Verbindungen auskristallisieren. Beim Abkühlen der Lösung fällt etwas Antimontrioxyd aus, außerdem kristallisiert arsenige Säure aus, wenn die Lösung konzentriert genug war.

Die Extraktion des Antimons und die weitere Behandlung der Lösung bleibt die gleiche, wie schon beschrieben.

Rösten mit Schwefelsäure. Dieses Oxydationsverfahren ist einfach und gibt günstige Resultate. Der Schlamm wird zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt, und ist es nicht erforderlich, ihn vorher zu trocknen. Hat man ihn nicht trocken zur Verfügung, so erhält man ihn in der Regel in Kuchenform von der jeweilig verwendeten Filteranordnung. Das teigige oder schlammige Gemisch wird dann auf einer Platte oder einem Ofen mit freiem Luftzutritt getrocknet. Hat man genügende Mengen Schwefelsäure angewendet, um alles Blei, Silber, Kupfer, Wismut und Antimon in Sulfate überzuführen, so erhält man ein sehr leicht weiter verarbeitbares Röstprodukt. Wahrscheinlich zerfällt das Antimonsulfat mit Wasser, so daß man einen feinverteilten Rückstand erhält. Nimmt man hingegen geringere Mengen Schwefelsäure, so bekommt man Klumpen, die beim Laugen nur schwer angreifbar sind. Dr. Valentine hat vorgeschlagen[1]), zuerst den Schlamm an der Luft zu trocknen und dann erst mit Schwefelsäure zu rösten, um auf diese Weise an Schwefelsäure zu sparen.

Auf jeden Fall entweichen Dämpfe aus dem Gemisch mit Schwefelsäure, die wahrscheinlich aus H_2SiF_6, vielleicht auch aus

---

1) Privatbrief an den Verfasser.

SiF_4 bestehen. Der Geruch der Dämpfe läßt nicht annehmen, daß HF darin enthalten ist. Während des Erhitzens verkohlt die Schwefelsäure vorhandene organische Substanzen, im wesentlichen Umsetzungsprodukte aus der dem Bleielektrolyten zugesetzten Gelatine. In einzelnen Fällen scheint der Schlamm dann die Kohle in einer Form zu enthalten, die ihn so fettig macht, daß Teile schwimmen. Wahrscheinlich ist diese Erscheinung auf die Verwendung ungenügender Mengen Schwefelsäure zurückzuführen. Im Durchschnitt kann man annehmen, daß der Schlamm 60 bis 75 % seines Gewichtes an Schwefelsäure erfordert.

Das Rösten dauert bei einer Schichtstärke von $^3/_8$ Zoll (9,5 mm) etwa 2 Stunden, wenn man die geeignete Temperatur von 200 bis 250 ° C. einhält. Da ein Überschuß an Schwefelsäure vorhanden ist, so wird das Röstprodukt nie ganz trocken, so daß kein Stauben eintreten kann. Das richtig geröstete Produkt ist von rötlichgrauer Farbe und besteht aus den Sulfaten von Silber, Blei, Kupfer und Antimon, ferner aus Gold und Schwefelsäure. In welcher Form das Arsen enthalten ist, ist nicht bekannt, wahrscheinlich als As_2O_3. Geringe Mengen von Arsen, die aber nicht in Betracht kommen, gehen wahrscheinlich durch Verflüchtigung verloren.

Die Zerstörung der Gelatine aus dem Bleielektrolyten ist insofern von Vorteil, als die erhaltenen Lösungen besser absetzen und filtrieren, als bei anderen nassen Verfahren.

Hat man genügende Mengen Schwefelsäure angewendet, so ist es nicht notwendig, das erhaltene Produkt zu mahlen. Man kocht es mit einer genügenden Menge Wassers aus, um das Arsen in Lösung zu bringen. Auf jeden Teil Arsen muß man 15 Teile Wasser zusetzen. Silber geht in beträchtlicher Menge, etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ des Gesamtgehaltes, in Lösung. Es wird daher nicht getrennt, sondern vor der Filtration durch Einhängen von Kupferplatten in die heiße Lösung ausgefällt. Das Filtrat enthält, praktisch gerechnet, das ganze Kupfer, 80 bis 90 % des Arsens, ferner etwa 2,5 g Antimon und 2 g Wismut im Liter, wenn letzteres im Schlamm vorhanden war.

Für die weitere Verarbeitung der das Arsen, Kupfer und Wismut enthaltenden Lösung kommen verschiedene Wege in Frage:

1. Auskristallisieren des Kupfersulfates und der arsenigen Säure.

2. Zementieren des Kupfers mit Eisenschrot.

3. Elektrolyse der Lösung mit Bleianoden auf Elektrolytkupfer und eine Lösung von arseniger Säure, aus welcher das Arsen als As_2O_3 mit etwas Sb_2O_3 auskristallisiert. Die arsenige Säure kann

durch Sublimieren oder Umkristallisieren aus heißer Lösung weiter raffiniert werden, wobei man etwas *HF* zusetzt, um Antimon in Lösung zu halten.

Das erste Verfahren gibt wahrscheinlich kein arsenfreies Kupfersulfat und wurde daher nicht weiter verfolgt. Das zweite Verfahren wurde zwar eingeführt, doch geht das Auszementieren des Kupfers nur langsam vor sich, verbraucht viel Säure und Eisen und gibt ein minderwertiges Produkt. Nach dem dritten Verfahren sind die Kosten für die elektrolytische Fällung des Kupfers nur geringe, man erhält direkt ein verkaufsfähiges Endprodukt, hat keine Säureverluste und erzielt eine nahezu vollständige Trennung des Arsens. Außerdem kann die Schwefelsäure nach erfolgter Konzentration wieder verwendet werden.

Bei einem Versuch lagen folgende Bedingungen vor: Volumprozente Kupfer zu Beginn 3,5 %, am Ende 0,53 %. Kathodenstromdichte 18 bis 9 Amp/Quadratfuß (194 bis 97 Amp/qm) und während kurzer Zeit sogar nur 4,5 Amp/Quadratfuß (48,5 Amp/qm), Spannung 2,3 bis 2,1 Volt. Das Kathodenkupfer war auch noch zum Schluß gut und von schöner Farbe; Bleianode während des größten Teiles des Versuches ein Viertel der Kathodenfläche, dann bis zu gleicher Oberfläche. Stromausbeute gegen 100 %, aber nicht genau bestimmt. Gute Mischung des Elektrolyten wurde aufrecht erhalten. Gegen Mitte des Versuches wurde bei einer Stromdichte von 20 Amp. pro Quadratfuß (215 Amp/qm) der Kathodenniederschlag in der oberen Hälfte während kurzer Zeit schwarz.

Die entkupferte Lösung wird eingedampft, bis As_2O_3 auszukristallisieren beginnt. Man erhält dann den größten Teil des Arsens als harte, glitzernde Kristalle, denen etwas Sb_2O_3 und $CuSO_4$ beigemengt ist. Letzteres kann man durch Waschen mit Wasser entfernen.

Noch besser würde man in der Weise vorgehen, daß man aus der vom Schlammrückstand abfiltrierten, heißen Lösung Kupfersulfat und arsenige Säure auskristallisiert und das Kupfersulfat unter Zurücklassung einer rohen arsenigen Säure wieder löst. Hierzu kann man entweder Wasser nehmen oder die zurückbleibende Lauge von einer früheren Behandlung, aus welcher man schon den größten Teil des Kupfers elektrolytisch ausgefällt hat. Das Wismut bleibt alles in Lösung, da es in der Kälte gerade so oder noch leichter löslich ist, wenn die Lösungen nicht sehr stark sauer sind. Verdampft man die Mutterlauge auf rohe Schwefelsäure, um weitere Schlammengen zu behandeln, so scheidet sich Wismut und der Rest des Kupfersulfates

zum größten Teil ab oder kann durch Abkühlen der stark sauren Lösung gewonnen werden.

Die Löslichkeit des Wismutsulfates in Schwefelsäure von verschiedener Konzentration ist aus Tabelle 49 auf Grund von Versuchen von Dr. E. F. Kern zu entnehmen:

Tabelle 49.

97,0 % H_2SO_4	0,69 g *Bi* pro 100 ccm in der Kälte
55,0 „ „	0,61 „ „ „ 100 „ „ „ „
16,6 „ „	0,19 „ „ „ 100 „ „ „ „
10,0 „ „	0,22 „ „ „ 100 „ „ „ „
10,0 „ „	0,21 „ „ „ 100 „ „ „ „
3,0 „ „	0,16 „ „ „ 100 „ „ „ „
4,0 „ „	0,10 „ „ „ 100 „ „ „ „

Im allgemeinen ist das Wismut in schwach sauren Lösungen in der Kälte leichter löslich, als in der Wärme. Bei 20 % H_2SO_4 ist die Löslichkeit in der Kälte größer, bei 50 % H_2SO_4 und darüber überwiegt die Löslichkeit in der Wärme:

32 % H_2SO_4 100 ° C. 0,65 g *Bi* in 100 ccm,
88 „ „ 100 ° C. 1,86 „ „ „ 100 „

Bei relativ sehr geringen Mengen Wismut wird der größte Teil hiervon mit dem Kupfer und Arsen aus dem Schlamme ausgelaugt. Bei großen Mengen bleibt der weit überwiegende Teil im Schlammrückstand.

Die Extraktion des Antimons mit *HF* ist schon beschrieben worden, doch verläuft sie in dem in Rede stehenden Falle viel glatter. Es geht dabei etwas Silber in Lösung, das aber leicht durch metallisches Antimon ausgefällt werden kann. Die nachstehenden Zahlen stammen von Versuchen mit Schlamm aus Trail. Die Zahlen in der zweiten Kolonne sind nicht ganz genau, wahrscheinlich infolge von Aufnahme von Feuchtigkeit im Laufe der Analyse.

Tabelle 50.

	Schlamm 100 g Prozent	Erster Rückstand 74 g Prozent	Zweiter Rückstand 33,8 g Prozent
Silber	14,6	12,3	20,9
Gold	0,107	—	—
Kupfer	8,1	Spuren	keines
Blei	16,0	—	—
Arsen	7,0	1,66	keines
Antimon . . .	27,6	35,9	0,56
Wismut . . .	0,81	—	—

Der Gehalt an Metallen in den verschiedenen Produkten ist weiter unten angegeben. Die Differenz im Silbergehalt ist darauf

zurückzuführen, daß bei dem Versuch das Silber nicht direkt wieder in den Schlamm zurückgefällt wurde, was man im Betriebe tun würde, sondern getrennt im Filtrat niedergeschlagen wurde, um die in Lösung gegangene Menge festzustellen.

Tabelle 51.

Im Schlamm	Im ersten Rückstand	Im zweiten Rückstand
14,6 g Silber	9,1 g Silber	7,1 g Silber
8,1 „ Kupfer	kein Kupfer	kein Kupfer
16,0 „ Blei	16,0 g Blei	16,0 g Blei
7,0 „ Arsen	1,23 g Arsen	kein Arsen
27,6 „ Antimon	26,6 g Antimon	0,19 g Antimon

Die erste Laugung hat also rund 100 % des Kupfers, 80 % des Arsens und 2,6 % des Antimons herausgelöst. Die zweite Laugung mit *HF* löste die restlichen 20 % des Arsens und rund 96,6 % des vorhandenen Antimons. Das Resultat ist also bezüglich der Antimonextraktion ein günstigeres, als bei dem Behandeln von trockenem Schlamm mit der Ferrisulfatmethode.

Die mit einem zweiten Posten von 600 g des gleichen Schlammes erhaltenen Resultate sind der Kürze halber in Tabelle 52 zusammengestellt.

Lösung von lufttrockenem Schlamm in H_2SiF_6 und HF. Ist der Schlamm genügend oxydiert, so geht er in Kieselfluorwasserstoffsäure, die etwas Flußsäure enthält, in wenigen Stunden vollständig in Lösung. Die Klumpen zerfallen von selbst. Die resultierende Lösung enthält kieselfluorwasserstoffsaures Blei und Kupfer, Antimonfluorür und arsenige Säure. Bei einem Versuch, die verschiedenen Metalle zu gewinnen, wurde die Lösung zuerst mit einer Antimonanode und einer Kupferkathode bei einer Stromdichte von 2 Amp/Quadratfuß (21 Amp/qm) und 0,25 Volt Spannung elektrolysiert. Das gefällte Metall war gut, wenn die Lösung bis zum Ausfällen des größten Teiles des Kupfers gut gerührt wurde. Dann wurde der Niederschlag weißlich.

Der Kupferniederschlag enthielt 91,1 % *Cu*, 4,8 % *Sb*, 0,25 % *Bi*, kein Arsen und kein Blei. Der nächste, nur in geringer Menge gefällte Niederschlag bestand aus Antimon mit etwa 10 % Kupfer.

Die Lösung wurde hierauf mit Bleianoden und Kupferkathoden elektrolysiert. Stromdichte 10 Amp/Quadratfuß (108 Amp/qm), Badspannung 0,2 bis 0,4 Volt. Das Antimon enthielt 90,5 % *Sb*, 5,6 % *As* und kein Kupfer. Etwas Antimon fiel auch an der Anode

Tabelle 52.

	Versuch 1	Versuch 2
Angewendete Menge Schlamm	600 g	600 g
Verwendet Schwefelsäure als H_2SO_4	450 „	400 „
Schwefelsäureverlust beim Rösten	33 %	22 %
Fällung des Kupfers	elektrolytisch	elektrolytisch
Anode	Blei	Blei
Kupfergehalt der Lösung zu Beginn	24 g pro Liter	21 g pro Liter
Kupfergehalt der Lösung am Ende	4,0 g pro Liter	2,3 g pro Liter
Qualität des Kupfers bei heißer Lösung	verschieden	gut
Wassermenge zum Lösen des Sulfates	fünffaches Schlammgewicht	fünffaches Schlammgewicht
Höchste Stromdichte bei der Kupferfällung	26 Amp/Quadratfuß (280 Amp/qm)	9,3 Amp/Quadratfuß (100 Amp/qm)
Niedrigste Stromdichte bei der Kupferfällung	9,4 Amp/Quadratfuß (101 Amp/qm)	2,2 Amp/Quadratfuß (24 Amp/qm)
Höchste Spannung	2,45 Volt	—
Niedrigste Spannung	2,0 „	—
$CuSO_4$ aus der Mutterlauge auskristallisiert	18,4 g	16,0 g
Bei der Silberfällung in Lösung gegangenes Kupfer	24,5 „	15,0 „
Trockengewicht des Rückstandes nach Lösung der Sulfate . .	462 g	—
Gelöstes Antimon bei der Fällung des Silbers aus der Fluoridlösung	7 „	12 g
Gefälltes Antimon	114 „	149 „
Qualität des Antimons	gut, etwas *Cu*-haltig infolge ungenügenden Auswaschens vor der Behandlung mit *HF*	ausgezeichnet kupferfrei
Arsen im Elektrolyten	0,3 %	0,6 %
Stromdichte an der Kathode im Maximum	31,5 Amp/Quadratfuß (339 Amp/qm)	24 Amp/Quadratfuß (258 Amp/qm)
Stromdichte an der Kathode im Minimum	15,6 Amp/Quadratfuß (168 Amp/qm)	4,2 Amp/Quadratfuß (45 Amp/qm)
Stromdichte an der Kathode am Ende der Elektrolyse . . .	16,5 Amp/Quadratfuß (178 Amp/qm)	11,8 Amp/Quadratfuß (127 Amp/qm)
Volt bei 20 Amp/Quadratfuß (215 Amp/qm)	2,78	3,05
Stromausbeute	84,5 %	97,5 %
Antimongehalt der Lösung zu Beginn, Gramm Trifluorid pro Liter	91,4	108

	Versuch 1	Versuch 2
Antimongehalt der Lösung am Ende, Gramm Trifluorid pro Liter	7,6	6,9
Antimongehalt der Lösung am Ende, Gramm Pentafluorid pro Liter	—	18,9
Freie *HF* zu Beginn, Gramm pro Liter	25,0	14,0
Antimonverlust in Summe . .	—	7,5 %
Regulus beim Einschmelzen des Rückstandes mit Kieselsäure	88	—

aus. Sobald nur noch 2 % *Sb* in Lösung sind, muß man die Stromdichte herabsetzen, um Bleifällung zu vermeiden.

Die Lösung wird hierauf mit Bleielektroden an beiden Polen weiter elektrolysiert. Man erhält einen Bleiniederschlag, der zu kompaktem Metall gepreßt werden kann. Die aufeinanderfolgenden Niederschläge hatten nachstehende Zusammensetzung:

Tabelle 53.

	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent
Pb		86,9		Nicht bestimmt
Sb	7,2	9,2	4,4	Spur
As	0,6	3,3	19,6	„

Bei Umschalten des Stromes könnte man einen Anodenschlamm erhalten, der das Antimon und Arsen enthält.

Hierauf elektrolysiert man die Lösung mit Kohleanoden und Bleikathoden auf PbO_2 und *Pb*. Die erhaltene freie Säure wird für neue Schlammengen wieder verwendet.

Dieser Teil des Verfahrens gelingt manchmal und versagt in anderen Fällen, ohne daß die Ursache bisher aufgeklärt worden wäre.

Die Zusammensetzung der Lösung in den einzelnen Stadien ist in Tabelle 54 angegeben, und bezeichnet:

Kolonne 1: Zusammensetzung der Lösung, nachdem sie vom Schlamm abfiltriert worden ist.

Kolonne 2: Nach der Kupferfällung.

Kolonne 3: Nach der Antimonfällung.

Kolonne 4: Nach Entfernung des Arsens und des restlichen Antimons.

Kolonne 5: Nach der Elektrolyse auf *Pb* und PbO_2.

Das Bleisuperoxyd kann auch zur Wiedergewinnung des Bleies beim Verschmelzen der Erze zugesetzt werden.

Tabelle 54.

	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent
Cu'' . . .	1,3	0	0	0	0
Sb''' . . .	5,0	6,6	0,44	Spur	0
Pb'' . . .	5,5	5,5	21,5	21,5	5
SiF_6'' . .	17,0	17,0	17,0	17,0	17
F'	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
As''' . . .	1,1	1,1	0,88	Spur	0

50 Teile Schlamm gaben nach der Behandlung mit den verschiedenen Elektrolyten 13,5 g Rückstand. Die Analysen sind in Tabelle 55 angeführt.

Tabelle 55.

	Schlamm Prozent	Rückstand Prozent
Ag . . .	14,6	—
Cu . . .	8,1	7
Pb . . .	16,0	7,2
Sb . . .	27,6	12,5
As . . .	7,0	1,6
Au . . .	—	—

Die Analyse des Schlammes ist nicht ganz genau, da er wahrscheinlich Feuchtigkeit angezogen hatte.

Die Ausbeute an den einzelnen Metallen ist in Tabelle 56 aufgeführt:

Tabelle 56.

	Prozent
Kupfer, extrahiert . .	73,0
Blei „ . .	86,2
Antimon „ . .	87,7
Arsen „ . .	93,8
Silber „ . .	keines
Gold „ . .	„

III. Kapitel.

Antimonfällung aus Fluoridlösung.

Die elektrolytische Raffination von Antimon kann in einem Elektrolyten, welcher SbF_3 und HF, eventuell unter Zusatz von KF oder NaF[1]) enthält, insofern mit Erfolg durchgeführt werden, als die Anode glatt in Lösung geht und ein Kathodenniederschlag von guter mechanischer Beschaffenheit erzielt wird. KF oder NaF wird zugesetzt, um die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen. Verdünnte Flußsäure leitet nicht so gut, als die anderen gewöhnlich verwendeten Säuren, wie z. B. Schwefelsäure. Außerdem fällt KF aus der Lösung eventuell vorhandene H_2SiF_6 als K_2SiF_6 aus. Durch Versuche ist nachgewiesen worden, daß im Elektrolyten für die Raffination (im Gegensatz zu der später zu beschreibenden Elektrolyse mit unlöslichen Anoden) die Gegenwart von Schwefelsäure oder Sulfaten das Auflösen der Anoden erschwert. Diese Erscheinung läßt sich an Hand der elektrochemischen Ionentheorie leicht in nachfolgender Weise erklären: Das Anion SO_4 und eine geringe Anzahl von Anionen F' oder F'' (es ist gleichgültig, welche der beiden man annimmt) verbinden sich mit dem Anodenmetall zu Antimonsulfat und Fluorantimon. Das Antimonsulfat zerfällt ziemlich unmittelbar nach dem Entstehen in unlösliches Antimonoxyd oder Hydroxyd und Schwefelsäure. Es bleibt an der Anode eine isolierende Schicht, welche sich zu langsam in der vorhandenen freien HF löst. Dieser isolierende Überzug ist tatsächlich vorhanden und kann örtliche Widerstände bedingen, die vielleicht 0,2 Volt und darüber beanspruchen. Da der Unterschied im elektrolytischen Potential zwischen Kupfer und Antimon wahrscheinlich beträchtlich geringer als 0,1 Volt ist, so braucht die Badspannung nur um wenig zu fallen, um Lösung des vorhandenen Kupfers zu verursachen. Ist das Kupfer einmal gelöst, so fällt es leicht zusammen mit dem Antimon aus.

---

1) Betts, Trans. Americ. Electr. Chem. Soc. VIII, S. 190.

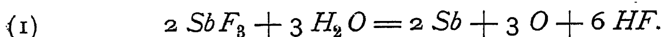
Ob man bei Abwesenheit von H_2SO_4, H_2SiF_6 usw. alles Kupfer im Anodenschlamm zurückhalten und ein kupferfreies Kathodenantimon erhalten kann, ist noch nicht endgültig festgestellt.

Arsen löst sich wahrscheinlich noch leichter, als das Antimon und reichert sich im Elektrolyten an. Übrigens kann man unter geeigneten Bedingungen einen Teil des Arsens, wenn nicht das ganze, im Kathodenmetall finden.

Blei kann man in genügender Weise aus dem Kathodenniederschlag fernhalten, nur muß man kein Blei, sondern ein anderes geeignetes Metall für die Kathoden verwenden.

Antimontrifluorid ist ein äußerst leicht lösliches Salz. Eine in der Kälte gesättigte Lösung hat ein spezifisches Gewicht von etwa 2,6 und enthält rund drei Teile SbF_3 auf einen Teil Wasser. Setzt man andere Salze, wie z. B. die Chloride, Fluoride, oder Sulfate von Kalium, Natrium oder Ammonium zu, so erhält man Doppelsalze von geringerer Löslichkeit. Antimontrifluorid wird als Beizmittel in Druckereien verwendet, obgleich man wahrscheinlich mit milchsaurem Antimon und Brechweinstein bessere Resultate erzielt.

Die Fällung des Antimons aus der Trifluoridlösung, welche in diesem Falle H_2SO_4 oder Sulfate enthalten kann, ist von größerer Bedeutung bei dem Aufarbeiten von Anodenschlämmen. Es ist oft bequem, das Antimonoxyd im oxydierten Schlamm oder aus Schlacken von der Schlammverarbeitung in verdünnter Flußsäure in Lösung zu bringen und daraus das Antimon elektrolytisch zu fällen. Mit einer unlöslichen Anode ist die Hauptreaktion die nachstehende:



(1) $$2\,SbF_3 + 3\,H_2O = 2\,Sb + 3\,O + 6\,HF.$$

Außerdem findet in untergeordnetem Maße noch die Reaktion:



(2) $$5\,SbF_3 = 2\,Sb + 3\,SbF_5$$

statt.

Die letztere Reaktion ist unerwünscht, da bei der derzeitigen Durchführung des Verfahrens das als SbF_5 erhaltene Antimon als auch die entsprechende Menge Fluor verloren ist. Es ist zwar zu hoffen, daß man die Reduktion von SbF_5 zu SbF_3 erzielen kann, doch wurden bisher noch keine ernsthaften Versuche in dieser Richtung durchgeführt.

Die Reaktion (2) wird durch hohen Gehalt an SbF_3, hohe Temperatur, geringen Gehalt an H_2SO_4, große Anodenoberfläche und ungehinderten Flüssigkeitszutritt zur Anodenoberfläche begünstigt. Man muß daher in der Praxis die entgegengesetzten Versuchsbedingungen möglichst anstreben und kann dann die Reaktion (2)

auf etwa 5 % der gesamten elektrochemischen Arbeit herunterdrücken.

Als Anodenmaterialien können nur Platin, Kohle oder Blei in Frage kommen. Es ist ganz gut möglich, daß man aus feinen Platindrähten eine sehr gute und dauerhafte Anode zusammenbauen kann. Versuche nach dieser Richtung wurden jedoch noch nicht vorgenommen.

Kohleelektroden von den verschiedensten Sorten zerfallen sehr rasch und können nur benutzt werden, wenn der Lösung reduzierende Mittel, wie z. B. SO_2, zugeführt werden. Die SO_2 wird natürlich in H_2SO_4 übergeführt, die man im Betriebe verwenden kann. Es tritt jedoch auch Reduktion an der Kathode unter Bildung von Sb_2S_3 auf. Bisher wurden nur Bleianoden gebraucht, doch muß man sie in besonderer Weise verwenden, um einerseits an Blei zu sparen, andererseits der Bildung von SbF_5 entgegenzuarbeiten.

Die käufliche Flußsäure, welche bei der Extraktion des Antimons aus dem Schlamm und aus Schlacken von der Schlammverarbeitung benutzt wird, enthält H_2SiF_6. Da der Schlamm oder die Schlacke gewöhnlich auch Kieselsäure enthält, so werden noch weitere Mengen von H_2SiF_6 gebildet. Dr. W. Valentine hat festgestellt, daß bei der Gewinnung von Flußsäure durch Destillation von Flußspat mit Schwefelsäure die zuerst übergehende HF den größten Teil, wenn nicht die ganze Kieselsäure enthält. Er hat daher vorgeschlagen, aus dem zuerst übergehenden Teile den Elektrolyten für die Bleiraffination herzustellen, das Enddestillat aber für die Schlammverarbeitung zu verwenden.

Die Gegenwart von Kieselfluorwasserstoffsäure oder irgendeiner Säure, welche ein lösliches Bleisalz gibt, ist unerwünscht wegen der starken Superoxydbildung an den Anoden, wodurch deren Lebensdauer herabgesetzt wird. Die H_2SiF_6 wird in genügender Weise durch Ausfällen mit Natriumsulfat entfernt. Kaliumsulfat wirkt noch besser, doch sind die Kosten zu hoch. Übrigens ist das kieselfluorwasserstoffsaure Natron zu wertvoll, um weggeworfen zu werden. Wenn man daher das Salz mit H_2SO_4 und etwas Flußspat abdestilliert, um die H_2SiF_6 wieder zu gewinnen, so könnte man gerade so gut Kaliumsulfat verwenden, da es im Kreislauf immer wieder gewonnen wird.

In der Praxis reichert sich Eisen in der Lösung an. Um die Anodenvorgänge näher zu untersuchen, wurde eine Antimontrifluoridlösung, welche Ferrosulfat enthielt, in Serie mit einem Gasvolta-

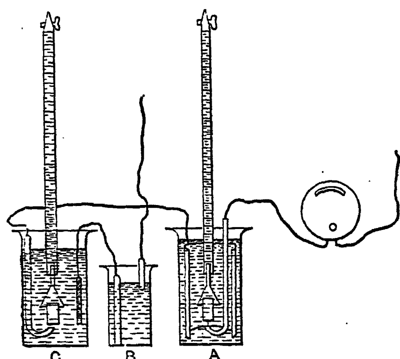


Fig. 21 a.

meter untersucht, wobei die an der Anode entweichenden Gase aufgefangen wurden.

Der verwendete Apparat ist in Fig. 21 a dargestellt. *A* ist ein Gasvoltameter mit Bleielektroden in saurer Kupfersulfatlösung. *B* ist eine Widerstandszelle, um die Stromstärke zu regulieren. *C* enthält den zu untersuchenden Elektrolyten und eine kleine Bleianode, von welcher die entweichenden Gase in einer Bürette gesammelt und gemessen werden können. Die Resultate sind in Tabelle 57 zusammengestellt.

Tabelle 57.

Nr.	Stromdichte Amp. pro		Mittlere Spannung	Von dem angewandten Strom entfielen auf Sauerstoffentwicklung Prozent	Elektrolyt
	Quadratfuß	Quadratmeter			
1	87	936	3,4	75,3	7,5 g SbF_3, 5,0 „ H_2SO_4, 25,0 „ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 ccm
2	87	936	3,4	77	
3	85	915	3,3	81,6	
4	86	926	3,3	82,4	
5	88	947	3,2	71,5	15,0 g SbF_3, 5,0 „ H_2SO_4, 40,0 „ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 ccm
6	81	872	3,2	72,7	
7	87	936	3,1	72,6	
8	85	915	3,3	71,4	
9	75	807	3,2	71,7	
10	73	786	3,1	66,5	
11	65	698	2,9	65,1	
12	45	484	2,6	52,0	
13	31	334	2,7	42,5	

Die auf 100 fehlenden Prozente im Stromverbrauch entsprechen der unerwünschten Oxydation von Bestandteilen des Elektrolyten. Werden Eisensalze zu Ferrisalzen oxydiert, so drücken diese an der Kathode die Stromausbeute herunter, während die Oxydation von Antimonverbindungen einen zeitweisen Verlust an diesem Metalle bedeutet.

In der Praxis erhält man aber wesentlich bessere Ausbeuten, als sie aus der Tabelle resultieren. Man verwendet da Bleistäbe als Anoden, die in mehrere Lagen Baumwollstoff eingeschlagen sind, um den freien Zutritt oxydierbarer Salze an die Anode zu verhindern.

Tabelle 58 zeigt die Stromausbeute bei Versuchen über die Antimonfällung bei genauer Feststellung aller Versuchsbedingungen.

Bei Versuch 2 der Tabelle waren die Anodenstäbe nicht in Stoff eingeschlagen, und kann man als Folge davon die niedrigere Stromausbeute beobachten.

Die Anoden bestehen aus Weichbleistäben von $^1/_4$ bis $^3/_8$ Zoll Durchmesser (6,4 bis 9,5 mm) und sind von zwei bis vier Lagen Baumwollstoff bedeckt, um möglichst wenig SbF_3 an die aktive Anodenoberfläche mit ihren oxydierenden Eigenschaften gelangen zu lassen. Die Anodenstäbe werden in Abständen von etwa 3 Zoll (80 mm) in Reihen angeordnet, zwischen denen die Kathodenplatten hängen. An der Anode findet bei Stromdurchgang eine sehr lebhafte Sauerstoffentwicklung statt. Ein Versuchsbad und ein solches für technischen Betrieb sind an späterer Stelle beschrieben und abgebildet.

Je nach dem zu verarbeitenden Elektrolyten fällt das Antimon rein

Tabelle 58.

Nummer	Datum	Gefällte Menge in Gramm	Strommessung erfolgte mittels	Anodenstromdichte Amp.		Kathodenstromdichte Amp.		Stromausbeute in Prozent	Sb''' zu Beginn, Gramm in 100 ccm	Sb''' am Ende, Gramm in 100 ccm	Volt	Sb''''' am Ende, Gramm in 100 ccm	Na_2SO_4, Gramm in 100 ccm	H_2SO_4, Gramm in 100 ccm	H_2SiF_6, Gramm in 100 ccm	F', Gramm in 100 ccm
				pro Quadratfuß	pro qm	pro Quadratfuß	pro qm									
1	IV. 1905	25,7	Bleivoltameter	375—60	4035—645	25,4	273	90,0	3,48	0,80	3 —2,8	—	—	4,66	—	4,1
2	IX. 1903	1077	Amperemeter	180—120	1937—1291	22,5—15	242—161	66,5	6,8	1,36	3 —2,75	—	1,5	—	—	4,1
3	IX. 1903	910	„	75—38	807—409	19—9,5	204—102	84,5	5,52	1,83	2,9—2,7	—	0,24	—	—	4,4
4	X. 1903	874	„	100—40	1076—430	25—10	269—108	92,9	5,58	1,83	3,15—2,45	—	—	1,1	0,8	3,2
5	X. 1903	1243	„	92—52	990—560	23—14	247—151	95,4	7,33	2,07	2,9—2,55	—	0,48	—	—	4,5
6	X. 1903	1585	„	105—34	1130—366	26—8,5	280—91	92,0	8,10	2,15	2,9—2,55	—	—	—	1,0	3,87
7	III. 1907	114	„	102—51	1097—549	31,5—15,6	339—168	84,5	9,14	0,76	3,05—2,78	—	Überschuß	3,0	—	7,0
8	III. 1907	149	„	120—21	1291—226	24—4,2	258—45	97,5	10,80	0,69	—	1,89[1]	—	—	—	6,45

1) Gesamtmenge aus Versuch 7 und 8 etwa 10 %.

oder unrein aus. Verwendet man Bleikathoden, so ist das gefällte Antimon bleihaltig. Die Ursache läßt sich aus den korrodierten Bleiblechen in solchem Falle leicht ersehen. Kupferkathoden entsprechen dem Zwecke viel besser.

Die Gegenwart von Blei im Elektrolytantimon ist zu vermeiden, und gilt das gleiche auch für das Kupfer. Ist letzteres in der Lösung enthalten, so fällt es mit dem ersten Teile des Antimonniederschlages aus. Man muß etwa $^1/_{10}$ des Gesamtantimons niederschlagen, ehe das ganze Kupfer gefällt ist. In der Praxis findet man übrigens in der Regel nur wenig oder kein Kupfer in den Lösungen.

Das Kupfer wird besser vor der eigentlichen Antimonfällung auf einem der beiden nachstehend beschriebenen Wege entfernt. Ist die Menge groß, so kann man auch beide Wege kombinieren. Bei halbwegs größeren Mengen Kupfers wird die Lösung zunächst mit Antimonklötzen als Anode und Kupfer als Kathode elektrolysiert. Mit einer Kathodenstromdichte von 2 Amp/Quadratfuß (21 Amp/qm) und Anodenstromdichten bis zu 10 Amp/Quadratfuß (105 Amp/qm) kann man bei 0,4 bis 0,5 Volt Badspannung praktisch so gut wie alles Kupfer als guten Niederschlag bekommen, wobei natürlich die entsprechende Menge Antimon in Lösung geht. Die nach diesem Verfahren erzielten Resultate sind in Tabelle 59 zusammengestellt.

Tabelle 59.

Nr	Kupfer zu Beginn Prozent	Kupfer zum Schluß Prozent	Anodenstromdichte		Kathodenstromdichte		Bemerkungen
			Amp. pro Quadratfuß	Amp. pro qm	Amp. pro Quadratfuß	Amp. pro qm	
1	0,24	Spur	etwa 10	107	2	21	—
2	0,50	„	2—8	21—86	2—8	21—86	Enthielt viel H_2SiF_6
3	1,00	0,03	etwa 5	54	3—2	32—21	—

Kleine Mengen Kupfer entfernt man am besten durch direkte Fällung mit Antimon. Durch bloßes Eintauchen einer geringen Menge Antimon in das die kupferhaltige Lösung enthaltende Gefäß erhält man nur schlechte oder gar keine Resultate. Hingegen ist die in Fig. 21b wiedergegebene Anordnung recht gut verwendbar, besonders, wenn die Lösung langsam durchfließt und man bei etwas erhöhter Temperatur, z. B. 40 ° C., arbeitet. Das Reservoir enthält einen falschen Boden, auf dem Antimonbrocken in einer Lage von 4 Zoll Dicke (etwa 100 mm) und darüber aufliegen. An der Oberfläche der Schicht schlägt sich Kupfer nieder, während das Antimon

darunter in Lösung geht. Die abfließende Lauge ist von gelblicher Farbe und enthält wahrscheinlich Spuren von Kupfer als Kupferfluorür.

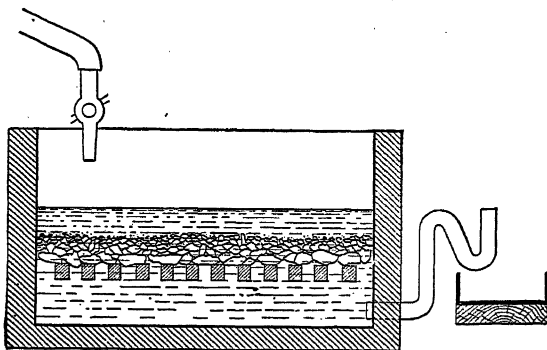


Fig. 21 b.

Die Entfernung des Antimons vor der Elektrolyse ist nicht leicht durchzuführen. Es scheint einfacher zu sein, das Arsen in der Lösung sich anreichern zu lassen. In der Praxis kann man erwarten, daß auf 30 Teile gefälltes Antimon 1 Teil Arsen oder noch weniger in Lösung bleibt (siehe II. Kapitel). Das Antimon fällt an der Kathode viel leichter aus, als das Arsen.

Tabelle 60 enthält eine Reihe von Analysen von Elektrolytantimon.

Tabelle 60.
Analysen von Antimon.

Nr.	*Ag* Prozent	*Pb* Prozent	*Cu* Prozent	*As* Prozent	*Bi* Prozent	*Sb* Prozent
1	keines	1,6	2,9	2,3	—	93,8
2	„	0,62	0,2	—	0,67	—
3	„	keines	0,07	0,41	keines	—
4	„	„	Spuren	0,5 — 1,0	„	—

Das untersuchte Elektrolytantimon ist von nachstehender Provenienz:

Nr. 1 aus einer Lösung, welche von Kupfer nicht gereinigt und immer wieder, unter Benutzung von Bleikathoden, verwendet wurde.

Nr. 2 aus einem Schlamme mit hohem Wismutgehalte. In diesem Falle ist eine Entfernung des Kupfers nicht erforderlich.

Nr. 3 aus einer Lösung, aus welcher das Kupfer vorher gefällt wurde. Das Antimon wurde auf Kupferkathoden niedergeschlagen.

Nr. 4 aus dem technischen Betriebe. Es wurde auch schlechteres Antimon hergestellt, und ist es schwer, den Arsengehalt niedrig zu halten.

Im allgemeinen enthält das gefällte Antimon 0,5 bis 1 % Arsen, und es ist keine einfache Methode bekannt, um bei dem

in Rede stehenden Verfahren ein arsenfreies Antimon zu erhalten. Übrigens ist von den in Frage kommenden Metallen das Arsen am leichtesten auf trockenem Wege zu entfernen. Bei Gegenwart von Basen ist das Arsen leichter oxydierbar als das Antimon und kann als arsensaures Natron beim Schmelzen mit Soda und Oxydationsmitteln verschlackt werden.

Das gefällte Antimon ist in der Regel hart und zusammenhängend, mit zackiger, aber glänzender Oberfläche. Geht man, je nach der Stromdichte, bis auf einen Gehalt von 1 bis 2 % Antimon herunter, so wird der Niederschlag schwarz und schwammig, so daß er, wahrscheinlich infolge von mitgefälltem Arsen, als Pulver von den Kathoden abfällt. In diesem Stadium muß man die Fällung natürlich unterbrechen. Das Elektrolytantimon zeigt Neigung zum Abblättern, fällt jedoch in der Regel von den Kathoden nicht ab. Es läßt sich von den Kathoden leicht abnehmen, besonders wenn diese dünn sind, so daß das brüchige Antimon beim Biegen der Kathoden abfällt.

Der Niederschlag scheint geringe Mengen des Elektrolyten mechanisch einzuschließen, da er beim Einschmelzen unter Abgabe saurer Dämpfe etwas an Gewicht verliert. Der Anodenschlamm von der Bleiraffination enthält in der Regel einen Überschuß an Kieselsäure, im Durchschnitte 1 bis 2 %, wozu noch etwas Kieselfluorwasserstoffsäure und deren Salze kommen. Bei der Extraktion des Antimons mit *HF* geht etwas Kieselsäure in Lösung. Die gelöste Menge schwankt von 0,9 bis 1,8 % des ursprünglichen Schlammgewichtes. Bei der Fällung mit Natrium- oder Kaliumsulfat werden die kieselfluorwasserstoffsauren Salze gebildet und kann man diese in der Weise nutzbar machen, daß man sie in der Anlage, in welcher man die Flußsäure herstellt, einer Flußspatbeschickung zusetzt.

Kosten der Fällung des Antimons aus Fluoridlösungen mit unlöslichen Anoden. Dieses Verfahren ist noch nicht lange genug in industriellem Umfange ausgeübt worden, um genaue Betriebskosten aufstellen zu können, doch kann man diese ziemlich richtig abschätzen. Die Bäder für industrielle Betriebe sind mit etwa 4000 Amp. bei 2,8 bis 3,0 Volt zu betreiben. Praktische Maße sind: 7 Fuß 2 Zoll (2,2 m) Länge, 2 Fuß 6 Zoll (0,76 m) Breite und 3 Fuß 6 Zoll (1,06 m) Tiefe. Stromdichte 15 Amp/Quadratfuß (161 Amp/qm). Anoden: 20 Sätze à zehn Bleistäbe von je $^{3}/_{8}$ Zoll (9,5 mm) Durchmesser.

Tabelle 61.

Ausgaben	Dollar pro Pfund	Mark pro Kilogramm
	Antimon	
Kraftkosten bei 50 Dollar (210 Mk.) pro Jahrespferd, 95 % Nutzeffekt, 1,20 P. S.-Stunde pro Pfund . .	0,0069	0,0639
Abnehmen des Antimons von den Kathoden und Löhne für den Betrieb der Bäder	0,0010	0,0092
Schmelzen des Antimons in Tiegeln und Vergießen	0,0010	0,0092
Mechanische Verluste an *HF*, 5 %	0,0018	0,0167
Verluste an *HF* durch Bildung von H_2SiF_6 . . .	0,0057	0,0527
Na_2SO_4, 0,12 Pfund (54,5 g) zu 15 Dollar (63 Mk.) pro Tonne	0,0009	0,0083
Löhne für Gewinnung von Na_2SiF_6	0,0010	0,0092
Erneuerung der Anoden, Schmelzen und Raffinieren des Bleies, 0,18 Pfund (81,7 g) zu 20 Dollar (84 Mk.) pro Tonne	0,0018	0,0167
Tücher und Löhne für das Einhüllen der Anoden .	0,0020	0,0185
Reparaturen und Zinsen	0,0020	0,0185
Summa:	0,0241	0,2229
Hiervon Gutschrift für das Na_2SiF_6 als Zusatz zum Flußspat, 80 % Ausbeute an H_2SiF_6	0,0040	0,0370
Kosten für das Antimon	0,0201	0,1859

IV. Kapitel.

Die elektrolytische Raffination von Güldisch-Silber.

Die älteren Scheideverfahren mit Salpetersäure und Schwefelsäure sind in verschiedenen Handbüchern über die Elektrometallurgie des Silbers und Goldes ausführlich beschrieben, und wird der Leser auf diese verwiesen [1]).

Die elektrolytischen Verfahren kommen immer mehr zur Anwendung, so daß man wohl annehmen kann, daß das Schwefelsäureverfahren bei größeren Anlagen nicht mehr zur Einführung kommen dürfte.

Außerdem sind weitere Verbesserungen bei dem elektrolytischen Verfahren, besonders wenn es sich um kupferhaltige Legierungen handelt, zu erwarten, so daß das Schwefelsäureverfahren noch weiter zurückgedrängt werden dürfte. Bei den älteren, rein chemischen Scheideverfahren trachtete man immer, die unedlen Metalle so weit als möglich zu entfernen, um an Säure beim Scheiden zu sparen und das Verfahren möglichst einfach zu gestalten. Bei der für diesen Zweck durchgeführten Kuppelation und Behandlung im Schmelzofen nahm man hohe Betriebskosten und Metallverluste mit in den Kauf. Selbst bei Anlagen, welche elektrolytische Verfahren benutzen, ist man diesem Gebrauche treu geblieben, um den Elektrolyten weniger oft erneuern zu müssen, die Anreicherung der unedlen Metalle einzuschränken und den Silbergehalt des Elektrolyten möglichst konstant zu erhalten. Die Anreicherung der unedlen Metalle im Elektrolyten muß aber nicht unbedingt als Nachteil angesehen werden. In der Zukunft wird man es wohl vorziehen, bei der Raffination des Güldisch-Silbers aus Anodenschlämmen auf Schmelzverfahren zu verzichten und die unedlen Metalle aus dem Elektrolyten wieder zu gewinnen. Es kann dies in vielen Fällen und auf verschiedenen Wegen leicht erreicht werden und mit öko-

1) Rose, Metallurgy of Gold; Eissler, Metallurgy of Gold.

nomisch günstigeren Resultaten infolge der Verminderung der langen und kostspieligen Schmelzprozesse mit ihren unausbleiblichen Metallverlusten.

Das Scheideverfahren von Dr. Dietzel[1]) beruht auf richtigen Grundlagen und sollte bei Verwendung einer entsprechenden Apparatur umfangreichere Anwendung verdienen. Es wurden Legierungen von Gold, Silber und Kupfer mit

Au		5 — 7 %
Ag		22 — 50 „
Cu		40 — 65 „
Zn, *Sn*, *Pb*	etwa	5 %
Cd, *Fe*, *Ni*, *Pt*		Spuren,

im kleineren Maßstabe mit Erfolg verarbeitet.

Bei dem Verfahren von Dietzel dient eine Kupfernitratlösung als Elektrolyt. Die Anode besteht aus der zu scheidenden Legierung, die Kathode aus Kupfer. Die Elektroden sind durch ein Diaphragma getrennt. An der Kathode schlägt sich natürlich Kupfer nieder, während an der Anode alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes, in Lösung gehen. Bei Legierungen, welche nur 40 % Silber und darunter enthalten, geht nach Versuchen des Verfassers das Silber bei Verwendung hängender Elektroden nicht in Lösung. Die anderen Metalle lösen sich zuerst und das Silber bleibt als breiiger Anodenschlamm zurück. Die gleiche Schwierigkeit ist wohl auch Dietzel aufgestoßen, da er eine horizontale, leitende Anode, wahrscheinlich aus Kohle, verwendet, auf welcher die Legierung aufruht. Auf diese Weise muß natürlich auch das Silber schließlich in Lösung gehen.

Der Kathodenabteilung fließt kontinuierlich Kupfernitrat zu, während die silberhaltige Anodenlauge überläuft und in ein Vorratsbassin gelangt, in welchem das Silber mit Kupfer auszementiert wird. Hierauf fließt die Lauge in den Elektrolyseur zurück. Dieses Verfahren hat ganz wesentliche Vorteile, die nachstehend hervorgehoben werden sollen:

1. Das Verfahren bildet, wenn die Anoden frei von Eisen, Zink, Zinn und Blei sind, einen vollständigen Kreislauf, so daß gar keine oder nur geringe Kosten für die Erhaltung der Lösung in normaler Zusammensetzung erforderlich sind.

2. Das Verfahren wird durch Schwankungen in der Zusammensetzung der Anoden nicht beeinflußt. Es arbeitet gleichmäßig gut

1) Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 301.

für die ganze Skala von Legierungen zwischen reinem Kupfer an einem Ende bis zu reinem Silber auf der anderen Seite.

3. Das ganze Silber wird nur in einem oder zwei Gefäßen ausgefällt. Es ist dies ein großer Vorteil gegenüber Anlagen, bei denen das schwammige Silber aus einer großen Anzahl von Zellen gesammelt werden muß.

4. Das ganze, in den Anoden enthaltene Kupfer wird als Elektrolytkupfer gewonnen.

Ein Einwand, welcher nicht so leicht in die Augen springt, kann gegen das Verfahren erhoben werden. Wenn Selen oder Tellur oder andere durch Kupfer fällbare Metalle an der Anode in Lösung gehen, so finden sich diese im gefällten Silber. Dieser Einwand gilt jedoch für die meisten Fällverfahren. Ob durch eine partielle Fällung des Silbers das Selen und Tellur in einem kleinen Teile des Silbers angereichert werden kann, ist nicht bekannt, doch ist es als wahrscheinlich anzunehmen.

Der Verfasser ist übrigens der Ansicht, daß unter den gewöhnlichen Verhältnissen Selen und Tellur nicht mit dem Silber in Lösung gehen dürfte. Solche Verhältnisse liegen vor, wenn die Anode einen überwiegenden Silbergehalt aufweist.

Bei Anwendung des Dietzel-Verfahrens wird es sich wohl zeigen, daß die aus dem Anodenraume abfließende Silber- und Kupferlösung genügend konzentriert ist, um den Elektrolyten für eine Silberraffinierzelle zu liefern. Der aus dieser abfließende Elektrolyt, der also an Silber verarmt ist, könnte dann dem Dietzel-Verfahren in der ursprünglich beabsichtigten Weise unterworfen werden. Für eine gewöhnliche elektrolytische Scheideanlage nach Möbius oder einem ähnlichen Verfahren wird die Aufstellung einer Anzahl Zellen nach Dietzel jedenfalls wünschenswert sein. Man hat dadurch ein Mittel in der Hand, dem Elektrolyten Kupfer zu entziehen und Silber zuzuführen.

Der von Dietzel verwendete Elektrolyseur scheint übrigens für diese Art Arbeit nicht besonders geeignet zu sein Die Verwendung von rotierenden Kupferzylindern an der Kathode ist wohl nicht erforderlich. Die meisten Sorten des Rohmetalles sind so reich an Silber, daß man dieses direkt zu Anoden gießen kann, die in der Lösung aufgehängt oder aufgestellt werden, während Dietzel die Stücke von Güldisch-Silber auf dem Boden des Elektrolyseurs auflegt, welcher dann den in diesem Falle noch ziemlich silberhaltigen Schlamm mitträgt.

Eine Diaphragmenzelle dürfte gute Resultate geben. Das Diaphragma könnte aus porösem Tone oder aus Asbestpappe zwischen durchlochten Glas- bezw. Schiefertafeln oder aus gebohrten Brettern mit Asbestpfropfen in den Löchern oder aus gehärtetem Asbest bestehen, und kann man annehmen, daß alle diese verschiedenen Diaphragmen entsprechen dürften. Einzuwenden wäre, daß das Silber unter der Einwirkung des Stromes zur Kathode wandert und die Herstellung eines festen und glatten Kupferniederschlages stören könnte. Diese übrigens nicht schwerwiegende Störung könnte man durch Anwendung eines Doppeldiaphragmas

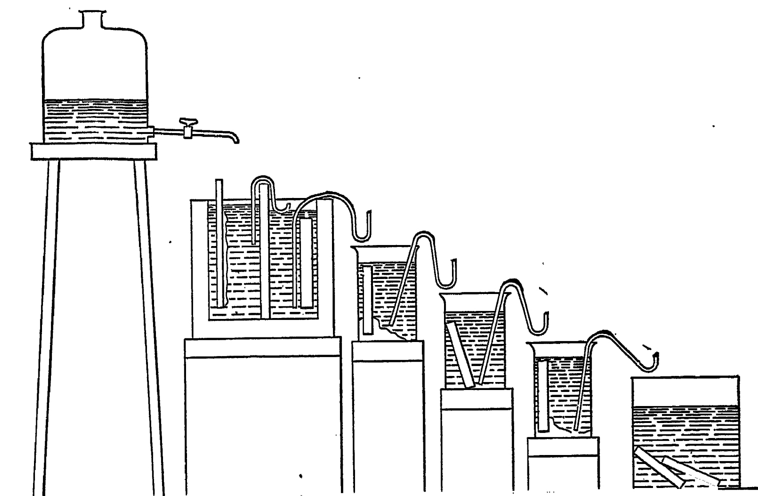


Fig. 22.

umgehen, in dessen Zwischenraum man ein Stück Metall, z. B. Kupfer, einhängt, um das Silber zu fällen. Der Verfasser hat Versuche mit einer solchen Anordnung gemacht, doch sind die Resultate noch nach keiner Richtung abgeschlossen.

Hat man ein Rohmetall zu raffinieren, welches Blei und Wismut enthält, so gibt die in Fig. 22 dargestellte Anordnung gute Resultate. In der ersten Zelle wird das Rohmetall als Anode mit einer Bleikathode und einem Diaphragma aus geschwefeltem Asbest eingehängt. Durch den Apparat fließt eine Lösung von methylschwefelsaurem Blei mit 5 bis 6 % *Pb* und 12 bis 15 % $CH_3 SO_4$. Die Lösung läuft im Kathodenraume zu, und erhält man in diesem einen Bleiniederschlag von guter, mechanischer Beschaffenheit. Der Niederschlag ist übrigens nicht rein und müßte im Betriebe in die Rohbleischmelze zurückgehen. An der edelmetallhaltigen Anode gehen Silber, Kupfer, Wismut und Blei in Lösung, vorausgesetzt, daß der

Silbergehalt 70 % und darüber beträgt. Ist der Gehalt geringer, so gehen Wismut und Blei in Lösung und bleibt ein schleimiger Silberschlamm mit etwa 15 % Blei und Wismut zurück. Die Lösung verarmt in der Kathodenabteilung an Blei, läuft in die Anodenabteilung über, von wo die silber-, blei- und wismuthaltige Lösung mit Spuren Kupfer durch eine Reihe von Behältern zu einem Vorratsbassin fließt. Die ersten beiden Behälter enthalten Stücke von Wismut, welche das Silber leicht ausfällen, während im dritten Behälter das Wismut von metallischem Blei abgeschieden wird. Die praktisch kupfer- und wismutfreie Lösung wird auf ein höher stehendes Speisegefäß gehoben und durchläuft den Apparat von neuem. Die Stromdichte in dem Elektrolyseur betrug 15 Amp. pro Quadratfuß (161 Amp/qm), die Badspannung 2 Volt.

Ein anderes Verfahren, um das Silber an der Anode rasch in Lösung zu bringen, ohne Schwierigkeiten bezüglich eines kompakten Silber-, Blei- oder Kupferniederschlages an der Kathode befürchten zu müssen, beruht auf der Verwendung von Bleisuperoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure. Verwendet man als Kathode Bleisuperoxyd, z. B. in Form einer elektrolytisch mit Bleisuperoxyd überzogenen Kohleplatte, so kann man das Güldisch-Silber mit sehr hohen Stromdichten an der Anode in Lösung bringen. Man erhält eine Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei, Kupfer und Silber, die sofort mit Kupfer behandelt wird, um das Silber auszufällen. Hierauf fällt man das Kupfer elektrolytisch mit Bleianoden und Kupferkathoden. Sodann wird das Blei entfernt, wobei man bei der Elektrolyse mit Kohleanoden und Bleikathoden das Bleisuperoxyd wieder gewinnt. Enthält das Rohmetall nur wenig Blei, so kann man die Kupferfällung fortlassen. Die Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei und Kupfer wird mit Kohleanode und Bleikathode auf Elektrolytkupfer und Bleisuperoxyd verarbeitet, welches in den Prozeß zurückkehrt, um weitere Mengen von Rohmetall in Lösung zu bringen.

Bei diesem Verfahren hat man nicht zu befürchten, schwammige Niederschläge zu erhalten, und braucht die Diaphragmenfrage nicht zu berücksichtigen. Eine Schwierigkeit liegt aber darin, daß Niederschläge von Bleisuperoxyd auf Kohle bisher nicht mit guten Stromausbeuten in Lösung gebracht werden konnten. Ein Teil des Superoxyds fällt von den Elektroden ab und entzieht sich am Boden der Zelle der Stromwirkung. Man kann dies dadurch verhindern, daß man den Boden der Zelle mit einer Platte aus dem Anodenmetalle oder aus Graphit bekleidet, die mit den Bleisuperoxydkathoden in

leitender Verbindung steht. Das auf den Boden fallende Superoxyd wird dann schließlich reduziert und gelöst, wenn auch etwas langsam.

Die elektrolytische Raffination von Güldisch-Silber wurde bisher nur in schwefelsauren oder salpetersauren Bädern, namentlich in letzteren durchgeführt, und sind mehrere große Raffinieranlagen, welche von 20000 bis 100000 Unzen (622 bis 3100 kg) pro Tag verarbeiten, im Betriebe. Das Silber wird immer in Form von losen Kristallen gewonnen. Der ältere Apparat nach Möbius[1]) ist in der Patentbeschreibung und in verschiedenen, leicht zugänglichen Handbüchern[2]) ausführlich beschrieben.

Der modernere Apparat von Balbach[3]), welcher von Wm. Thum verbessert wurde, erzielte die gleichen Resultate auf einem etwas anderen Wege. Die nachfolgende Beschreibung und die zugehörigen Figuren sind einem Vortrage Easterbrooks[4]) entnommen, welchen dieser vor der American Electrochemical Society gehalten hat.

„Bei der elektrolytischen Scheidung hat man die Wahl zwischen zwei ganz verschiedenen Arten der kathodischen Silberfällung. Bei der einen erhält man das Silber in losen Kristallen und bei verhältnismäßig hoher Stromdichte. In dieser Weise arbeitet man beim Balbach- und Möbius-Verfahren. Auf dem zweiten Wege erhält man bei niedrigerer Stromdichte und unter Zusatz von Gelatine das Silber in zusammenhängender Form.

Als Elektrolyt verwendet man eine Lösung von Kupfer- und Silbernitrat. In letzterer Zeit hat Betts[5]) auch die Verwendung von methylschwefelsaurem Silber vorgeschlagen.

Diesen Methoden ist die charakteristische Eigenschaft gemeinschaftlich, daß man beim Scheiden und Raffinieren eines gold- und tellurfreien Rohmetalles gleich in einer Operation einen Silberniederschlag erhält, der im Gegensatze zur Scheidung mit Schwefelsäure direkt ohne weitere Behandlung eingeschmolzen und zu Barren vergossen werden kann. Das als Anode in die Zellen eingesetzte Metall wird direkt als raffiniertes Silber den Bädern entnommen, während bei der Scheidung mit Schwefelsäure das in Lösung oder als Zementsilber vorliegende Edelmetall wiederholt mittels Dampfes,

1) Amerik. Pat. 310302 und 310533 vom 6. Januar 1885.

2) Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 318. Watt und Philip, Electroplating and Electrorefining. Mineral Industry 8, 337 (1889).

3) Amerik. Pat. 588524.

4) Trans. Americ. Electrochemical Society 8, 131 (1905).

5) Electrochem. Industry, April 1905.

Hebern usw. weiterbefördert werden muß, ehe es vergossen werden kann. Aus diesen Gründen ist es möglich, eine elektrolytische Anlage viel reinlicher und sorgfältiger zu betreiben, was mit Rücksicht auf das wertvolle Material einen großen Vorteil gegenüber der Scheidung mit Schwefelsäure bedeutet.

Eine Scheideanlage nach dem Balbach-Verfahren ist sowohl bezüglich Konstruktion als Betrieb sehr einfach. Fig. 23 zeigt den Querschnitt eines Bades. Die Kathode besteht aus halbzölligen Platten aus Achesongraphit, die in den Boden des Elektrolyseurs eingesetzt sind. Zwei Silberkontakte führen den Strom einerseits dem zu scheidenden Rohmetalle und andererseits den Graphitplatten zu. Das zu scheidende Rohmetall ist in dünne viereckige Platten ge-

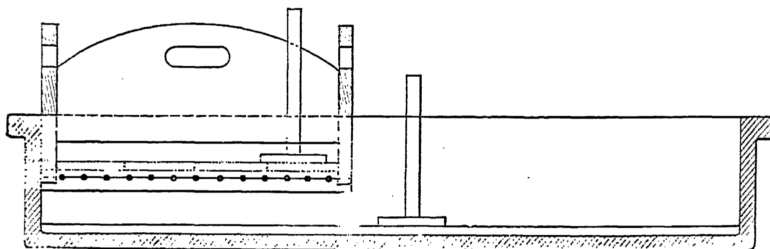


Fig. 23.

gossen, in Stoffbeutel eingeschlagen und wird von einem hölzernen, auf dem Elektrolyseur aufgehängten Rahmen getragen.

Der Goldschlamm sammelt sich an der Unterseite des zu scheidenden Metalles zwischen diesem und der Kathode an und erhöht also bei fortschreitender Verarbeitung den inneren Widerstand des Bades. Jedes Bad hat eine Kathodenoberfläche von 8 Quadratfuß (rund 0,75 qm) und arbeitet mit einer Stromdichte von 20 bis 25 Amp/Quadratfuß (215 bis 269 Amp/qm)[1]). Die Badspannung beträgt im Durchschnitt 3,8 Volt. Im Dauerbetriebe wird eine durchschnittliche Stromausbeute von 93 % erreicht, welche zeitweise bis auf 98 % steigt. Der Kraftbedarf beträgt 31,5 Wattstunden pro erzeugte Unze Feinsilber (rund 1 Kilowattstunde pro Kilogramm).

Der größte Teil des Silbers fällt an jener Stelle der Kathode aus, die gerade unter der Anode liegt. Es muß aber stets so viel Zwischenraum bleiben, um das Silber erreichen und entfernen zu

1) Die U. S. Metals Refining Co. arbeitet mit 50 Amp/Quadratfuß (etwa 540 Amp/qm) und 250 Amp. pro Zelle. Engineering and Mining Journ., 25. Mai 1907, S. 1004.

können. Letzteres muß ziemlich häufig erfolgen, da sonst die Kristalle zwischen den Elektroden herüberwachsen. Durch das Entfernen des Silbers wird auch der Elektrolyt gemischt. Der Verbrauch an Salpetersäure ist bei diesem Verfahren viel größer als bei Möbius.

Bei einer Stromdichte von 20 Amp/Quadratfuß (215 Amp/qm) beträgt der permanente Metallstock im Elektrolyten und in den

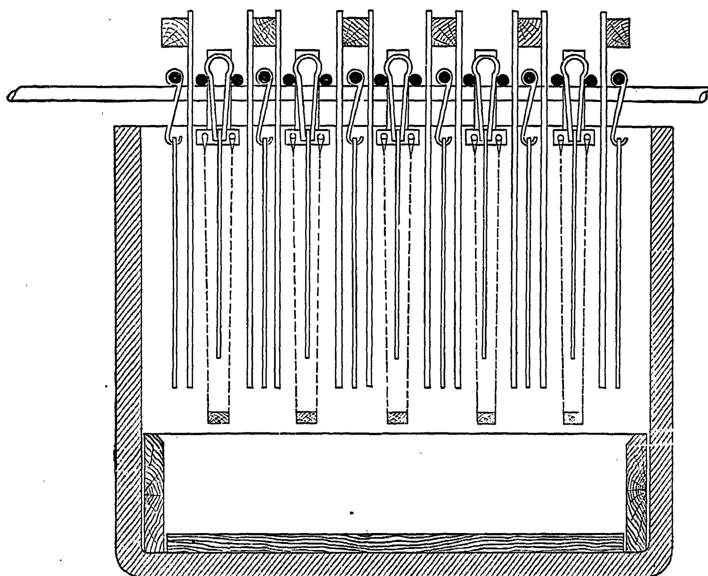


Fig. 24.

Kontakten 32 % der Tagesproduktion und ist geringer als bei dem Möbius-Verfahren.

Fig. 24 zeigt einen Querschnitt durch eine Zelle nach Möbius. Diese sind in Einheiten zu je sechs Bädern mit aneinander stoßenden Stirnflächen angeordnet. Jeder Bädersatz ist mit Vorrichtungen versehen, um die Sammelkästen für das gefällte Silber zusammen mit den Anoden und den Kathoden herauszuheben, sowie mit entsprechenden Anordnungen, um den Holzschabern eine hin und her gehende Bewegung zu erteilen. Für die Laugenbewegung sind keine eigenen Vorrichtungen vorgesehen, da die hin und her gehenden Schaber den Elektrolyten genügend mischen. Die Anoden sind von Stoffrahmen umgeben, welche den Goldschlamm zurückhalten. Die Kathoden werden durch hölzerne Schaber vom Silber befreit, welches in Sammelkästen mit Klappboden fällt. Beim Heben der Kästen über den Badrand öffnet sich der Boden und fällt das

Silber in an der Seite der Bäder angebrachte Sammeltröge. Diese Operation erfordert täglich eine halbe Stunde für jeden Bädersatz. Jedes Bad hat eine Kathodenfläche von rund 16,5 Quadratfuß (1,5 qm), die Stromdichte beträgt 20 bis 25 Amp/Quadratfuß (215 bis 269 Amp/qm). Die Badspannung beträgt 1,4 bis 1,5 Volt, der Kraftbedarf 13,2 Wattstunden pro Unze gefälltes Silber (0,42 Kilowattstunden pro Kilogramm). Die Stromausbeute erreicht im Mittel 94 %. Bei 20 Amp/Quadratfuß (215 Amp/qm) sind an Metallstock, an Kathoden und Elektrolyt 41 % der Tagesproduktion erforderlich.

Beim Möbius-Verfahren muß man die Bäder außer Betrieb setzen, wenn man das Silber herausnimmt. Ferner muß man bei diesem Verfahren und dem nach Balbach häufig einen Teil des Elektrolyten aus den Bädern abziehen und durch frische Lauge ersetzen, um die Zusammensetzung des Bades zu regulieren. Beide Übelstände umgeht man, wenn man das Silber an den Kathoden in zusammenhängender Form ausfällt.

In diesem Falle kann man die Bäder, die Elektroden und ein entsprechendes Zirkulationssystem für die Lauge in ähnlicher Weise anordnen, wie bei einer Kupferraffinationsanlage nach dem ‚Multiplesystem'.

Die feine Verteilung des Goldes im Rohmetalle, welches in der Praxis selten mehr als $^{40}/_{1000}$ Gold enthält, erfordert, daß man die Anoden mit Stoffrahmen umgibt, um das Silber goldfrei zu erhalten. Die feinen, leichten Goldteilchen fallen nicht genügend rasch zu Boden. Man verwendet eine Stromdichte von 10 Amp/Quadratfuß (etwa 107 Amp/qm). Der Kraftbedarf ist annähernd der gleiche wie beim Möbius-Verfahren. Der Metallstock im Elektrolyten und an den Kathoden beträgt etwa 28 bis 32 % der Tagesproduktion."

Die letzten Absätze der obigen Originalangaben beziehen sich auf die Raffination von Silber in salpetersaurem Elektrolyten unter Zusatz von Gelatine zur Lösung, um auf diese Weise einen zusammenhängenden Niederschlag an der Kathode zu erhalten. Easterbrook stellte einige ganz zusammenhängende und sehr brüchige Silberkathoden mit nahezu glatter Oberfläche aus.

In der Münze zu Philadelphia[1]) wird ein Güldisch-Silber mit 30 % Gold elektrolytisch raffiniert. Der Elektrolyt, dem etwas Gelatine zugesetzt wird, enthält 3 % Silbernitrat und 1,5 % Salpetersäure. Jede Zelle mißt 40 × 20 Zoll (rund 1 × 0,5 m) bei 11 Zoll

---

1) Jährlicher Bericht des Direktors der Vereinigten Staaten-Münze 1905. Siehe Auszug in Electrochem. and Metallurg. Ind. 4, 306 (1906).

(29 cm) Tiefe und wird mit 42 Anoden von 7,5 Zoll (etwa 20 cm) Länge, 2,5 Zoll (6,5 cm) Breite und $^3/_8$ Zoll (9,5 mm) Stärke beschickt. Die 41 Kathoden haben gleiche Fläche und sind auf 0,016 Zoll (0,4 mm) Stärke ausgewalzt. Die Stromdichte beträgt 7 Amp/Quadratfuß (75 Amp/qm). Aus obigen Zahlen kann man entnehmen, daß der Elektrodenabstand 3 Zoll (76 mm) und darüber betragen muß, was reichlich viel ist, wenn das Silber wirklich kompakt ausfällt. Photographien von Kathodenplatten lassen den Niederschlag als eine Anzahl rundlicher Silbermassen erscheinen, die genügend aneinanderhaften, so daß in nennenswertem Maße kein Silber in die Zelle abfällt.

Das Verfahren von Möbius und Nebel, welches ein endloses Silberband für das Sammeln des Silbers benutzt, ist mehrfach beschrieben worden[1]). Eine Veröffentlichung von M. W. Iles[2]) gibt uns eine weitere ausführliche Beschreibung einer solchen Anlage nebst Angaben über den Verbrauch an Salpetersäure, Konstruktion der Anodenkammern, Metallstock an Gold und Silber, Einwirkung der Salpetersäure auf die Silberbänder, Untersuchung der Lösung, Silber- bezw. Platinkontakte für die Anoden und Betriebskosten. Letztere betragen:

Tabelle 62.

	Pro Monat Dollar	Pro Monat Mark
a) Materialien.		
Öl	56,20	236,04
Salpetersäure 1698 Pfund à 7,5 Cents (760,7 kg à 70 Pfg.)	127,35	534,87
Verluste 113 Pfund à 9,5 Cents (51,3 kg à 88 Pfg.)	10,73	45,07
Kohle 25,47 Tons à 2,25 Dollar (9,45 Mk.)	57,31	240,70
Koks 1543 Pfund à 9,50 Dollar pro Tonne (40 Mk.)	7,32	30,74
Kapellen für Silberschmelzen	6,75	28,35
Zwei Tiegel Nr. 40 à 2 Dollar (8,40 Mk.)	4,00	16,80
Diverses Material	21,12	88,70
Summa:	290,78	1221,27
b) Löhne.		
Stellvertretender Betriebsführer	160,00	672,00
Fünf Mann durch 31 Tage	379,75	1594,95
Halbes Gehalt des Betriebsleiters	200,00	840,00
Summa:	739,75	3106,95
c) Zinsen.		
10 % von 200000 Dollar (840000 Mk.)	1666,67	7000,00

1) Engl. Pat. 469 vom 8. Januar 1895. Amerik. Pat. 32209 vom 8. Januar 1895. Amerik. Pat. 592097 vom 26. Oktoker 1897. Watt und Philip, Electroplating and Electrorefining, S. 570. Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 323.

2) The Mineral Ind. 8, 337.

Tabelle 63.

	Kosten	
	Cents pro Unze	Pfennig pro Kilogramm
	Rohmetall	
Material	0,0427	5,76
Löhne	0,1087	14,67
Zinsen	0,2450	33,09
Summa:	0,3964	53,52
Lizenzgebühr	0,1000	13,50
Summa:	0,4964	67,02

Der Artikel schließt mit der Bemerkung, daß die Betriebskosten noch ganz wesentlich ermäßigt werden könnten. Insbesondere erscheint der Posten für Verzinsung sehr hoch.

Der Liebenswürdigkeit des Herrn Direktors A. K. Brewer von der Compania Minera, Fundidora y Afinadora in Monterey, Mexiko, verdankt der Verfasser die in Tafel 3 wiedergegebene Photographie der Scheideanlage dieses Werkes, sowie die nachstehenden, ausführlichen Angaben über den Betrieb.

Die Leistungsfähigkeit der Anlage beträgt 32150 Unzen = 1000 kg in 24 Stunden. Das Güldisch-Silber enthält $^{985}/_{1000}$ bis $^{992}/_{1000}$ Edelmetalle, wovon 2 bis 60 Teile auf das Gold entfallen. Die 48 Bäder nehmen 450 Amp. bei 2 Volt pro Zelle auf, entsprechend einem Kraftverbrauche von 24 Kilowatt für die ganze Anlage.

Außerdem werden 5 P.S. für den Antrieb der Silberbänder, der Bürsten und der Laugenpumpe gebraucht. Der Elektrolyt wird in sehr guter Zirkulation gehalten und fließt von einem oberen Vorratsreservoir durch alle Zellen zu einem unter der Hüttensohle liegenden Bassin, von welchem er durch die Pumpe wieder hochgehoben wird. Um die Lauge konstant zu erhalten, wird immer ein Teil abgezogen und auf die Erzhaufen gegossen, so daß der Wert beim Schmelzen wieder gewonnen wird.

Der Elektrolyt enthält 20 bis 50 g Silber, 10 bis 20 g Kupfer, 2,5 bis 15 g Blei und 2,5 bis 10 g freie Salpetersäure pro Liter. Salpetersäure wird von Zeit zu Zeit der Lösung in dem oberen Vorratsgefäße zugesetzt, um den Elektrolyten auf der erforderlichen Konzentration zu erhalten.

Jedes Bad enthält 22 Anoden von 3 × 12 Zoll (76 × 305 mm) und $^1/_4$ bis $^1/_2$ Zoll (6 bis 12 mm) Dicke, deren jede 0,5 bis 2 kg wiegt. Der Silbergehalt der Bäder beträgt also im Durchschnitt

wahrscheinlich den halben bis ganzen Betrag der Tagesproduktion. Anodenabfall wird nicht erzeugt, da die Anoden bis auf das Gold vollständig aufgelöst werden. Der Verbrauch an Salpetersäure beträgt etwa 40 Pfund (etwa 18 kg) für 32000 Unzen (1000 kg) Güldisch-Silber. An Bedienung sind bei Tage drei, bei Nacht zwei Mann erforderlich, einschließlich des Vorarbeiters und des Schmelzers.

Die Kosten der Scheidung nach diesem Verfahren kann man ziemlich genau wie folgt schätzen:

Tabelle 64.

	Cents pro Unze	Pfennig pro Kilogramm
Kraft, angenommen zu 60 Dollar (252 Mk.) pro Jahrespferd	0,0190	2,56
Löhne, angenommen mit 3 Dollar (12,60 Mk.) im Durchschnitt	0,0470	6,35
Salpetersäure zu 5 Cents pro Pfund (46,2 Pfg. pro Kilogramm)	0,0060	0,81
Zinsen des Edelmetalles in den Bädern bei 114,8 Mk. pro Kilogramm	0,0142	1,91
Zinsen des übrigen Edelmetalles	0,0284	3,80
Zinsen für Anlagekosten inklusive Elektrolyt	0,0090	1,21
Brennmaterialien, Schmelzmaterialien	0,0100	1,35
Leitung des Betriebes	0,0120	1,62
Summa:	0,1456	19,61

Vorstehende Kosten kann man mit den weiter unten für andere Verfahren angegebenen nicht direkt vergleichen, da die Produktionsmengen verschieden sind. Bei einer täglichen Erzeugung von nur 20000 Unzen (622 kg) werden die Kosten für Betriebsleitung und Löhne auf die Gewichtseinheit gerechnet etwas höher und dürften auf 0,019 Cents pro Unze (2,57 Pfg. pro Kilogramm) für die Betriebsleitung und 0,063 Cents pro Unze (0,85 Pfg. pro Kilogramm) für die Löhne steigen. Setzt man noch einen entsprechenden Betrag für gelegentliche Erneuerung der Silberbänder in Rechnung, so würden auf der Basis von 20000 Unzen (622 kg) Tagesproduktion die Betriebskosten 0,16 bis 0,17 Cents pro Unze (20,3 bis 20,5 Pfg. pro Kilogramm) erreichen.

Die nachstehende Beschreibung und die Fig. 25 sind der amerikanischen Patentbeschreibung über das Verfahren von Möbius und Nebel entnommen.

In Fig. 25 bezeichnet *A* das Elektrolysiergefäß, welches man am besten durch Aushöhlen und Auskleiden eines entsprechenden Holzblockes herstellt.

BB' sind zwei Rollen, welche in entsprechender Weise auf dem Bade befestigt sind. Über diese beiden Rollen läuft das endlose Silberband *CC'*. *bb'* sind die Achsen der Rollen *BB'*, die in den Lagern *dd'* ruhen und mittels der Schraubenbolzen *gg'* so gestellt werden können, daß das Silberband immer entsprechend gespannt ist.

DD' sind zwei Rollen, welche dazu dienen, den Teil *C* des Silberbandes im Elektrolyten untergetaucht zu erhalten. Die Rolle *D* ist gezahnt, damit das niedergeschlagene Silber nicht zu sehr zusammengepreßt wird. Die Rolle *D'* hat hingegen volle zylindrische Oberfläche.

Dem Silberbande *CC'* wird in der Pfeilrichtung auf beliebige Art eine langsame Vorwärtsbewegung erteilt. Diese kann z. B. durch die Räder *Ww* und die Kette *m* erfolgen, wobei eine Riemenscheibe auf der Welle *s* des kleineren Rades *w* aufgesetzt ist.

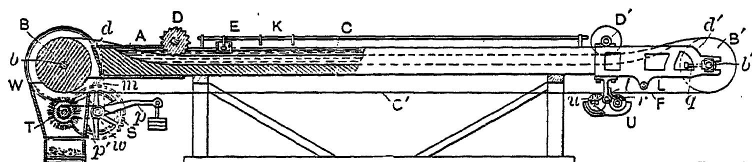


Fig. 25.

T bezeichnet eine rotierende Bürste, welche beim Gleiten des Silberbandes über der Rolle *B* angedrückt wird. Das Gegengewicht *pp'*, welches auf der Welle *s* lose aufgesetzt ist, reguliert den Druck. Die Bürste wird von der Welle s mittels eines beliebigen Antriebes betätigt. Das vom endlosen Bande abgebürstete Silber fällt in den Behälter *R*.

U ist ein Ölgefäß, in welchem zwei Rollen *u* und *r* montiert werden, die beide etwas länger als die Breite des Silberbandes sind. Aus der Figur ist zu ersehen, daß das Ölgefäß an dem Arme *d* so aufgehängt ist, daß beide Rollen *u* und *r* fortwährend gegen das Silberband gepreßt werden. Die Rolle *u* wird durch Reibung an der unteren Partie *C'* des Silberbandes gedreht und fettet die Oberfläche des Bandes ein, auf welcher später in der Lage *C* das Silber niedergeschlagen werden soll. Die Rolle *r* wird in der Regel durch den Sperrhaken *t* festgehalten und dient dazu, den Ölüberschuß abzustreifen. Wird der Sperrhaken *t* gehoben, so kann auch diese Rolle gedreht werden, um die darauf angesammelten Teile von Öl, Schmutz usw. zu entfernen. Die Rolle *r* wird am besten durch Bekleiden der Welle mit Lampendocht, der in beliebiger Weise

befestigt wird, hergestellt. Es kann jede beliebige Anordnung zum Einfetten natürlich gerade so gute Dienste leisten.

E bezeichnet eine der Anodenzellen. Die Anode steht mit der Leitung *K* in Verbindung. An das Silberband ist mittels der Bürste *F* die zweite Leitung angeschlossen.

Der Verfasser hat in seinem Laboratorium eine große Anzahl von Versuchen in dem Bestreben durchgeführt, ein Verfahren ausfindig zu machen, um Silber in gleicher Weise zu raffinieren, wie man dies heute schon beim Kupfer und Blei erreicht hat, um also ohne eigene Vorrichtung zum Sammeln des Zementsilbers von Anfang an einen kompakten Silberniederschlag an der Kathode zu erhalten.

Diese Versuche strebten gleichzeitig noch eine Reihe weiterer Verbesserungen an. Vor allem war es von Wichtigkeit, einen Elektrolyten zu finden, bei dessen Anwendung alles Wismut aus den Anoden in Lösung geht. Außerdem wurde angestrebt, mit besser leitenden Elektrolyten und höherer Stromdichte zu arbeiten, um an Kraft und Metallzinsen zu sparen.

Die besten Resultate wurden mit einer Lösung von methylschwefelsaurem Silber erhalten. Der Niederschlag war festhaftend und dicht, wenn auch nicht ganz kompakt.

Im Gegensatze zum salpetersauren Elektrolyten kann man die methylschwefelsaure Silberlösung stark sauer machen. Man erzielt damit höhere Leitfähigkeit und den bei der Silberraffination sehr wesentlichen Vorteil, daß höhere Stromdichten zulässig sind. Die anderen versuchsweise verwendeten Elektrolyte, wie dithionsaures und borfluorwasserstoffsaures Silber können auch stark sauer verwendet werden und leiten gut, aber das Wismut geht nicht genügend in Lösung, und man erhält auch in anderer Beziehung weniger befriedigende Resultate.

Weitere Versuche wurden mit Amylsulfatlösungen gemacht, die mit Amylschwefelsäure stark angesäuert waren. Es wurde mit und ohne Zusatz von Gummiarabikum usw. gearbeitet. Es läßt sich anscheinend ein Punkt erreichen, bei welchem unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen und gegebenem Prozentsatze an Gummiarabikum ein glatter und genügend fester Niederschlag erzielt wird. Dieser ist dann weder glänzend und locker kristallinisch, noch dunkel und schwammig.

Die Fällung vollständig kompakter Silberniederschläge erfordert ein genaues Abwägen aller Arbeitsbedingungen, und trotzdem stößt man bei den Versuchen auf eine Reihe noch unaufgeklärter Erschei-

nungen. So ist es z. B. eine merkwürdige Tatsache, daß ein Silberelektrolyt immer erst eine Anzahl von Stunden im Gebrauche sein muß, bevor er gute Resultate gibt. Die Erscheinungen an der Kathode gleichen denjenigen, die einem beim Inbetriebnehmen eines neuen Bleielektrolyten aufstoßen, wenn dieser aus dem Blei noch Spuren von Antimon und Arsen enthält und dadurch die Erzeugung eines kompakten Niederschlages verhindert. Der Verfasser glaubt, daß ähnliche Umstände bei der Silberraffination eine Rolle spielen, und daß die bei der Laugenherstellung verwendeten Silbersalze (Karbonat, Nitrat, Sulfat usw.) Spuren anderer Elemente erhalten, welche mit dem Silber ausfallen und die mechanischen Eigenschaften des Niederschlages ungünstig beeinflussen. Vielleicht liegt eine Spur Platin vor, vielleicht nur eine Modifikation des Silbers selbst. Es ist bekannt, daß man unter Umständen Silberniederschläge bekommt, deren Gewicht höher ist als der Theorie entsprechen würde. Man hat da angenommen, daß kolloidales Silber gleichzeitig mit ausfällt. Im Hinblicke auf diese Erscheinung stellte der Verfasser einmal einen Silberelektrolyten (Methylsulfat) durch Lösen einer Silberanode in einer Diaphragmenzelle her. Die Lösung gab einen schönen bläulichen, glatten und festen Silberniederschlag, der in seiner Struktur keineswegs Elektrolytkupfer nachstand.

Bei der Verwendung von Methylsulfatlösung sind anodische Stromdichten über 20 bis 30 Amp/Quadratfuß (215 bis 323 Amp/qm) nicht erwünscht. So gab z. B. eine Methylsulfatlösung, mit welcher man vorher dichtes Kathodensilber erhalten hatte, sehr schlechte Niederschläge, als man die Anode durch eine reinere von kleinerer Oberfläche ersetzte, trotzdem die Stromstärke und die Kathodenoberfläche gleich geblieben waren.

Silberperchlorat ist von Carhart, Willard und Henderson[1]) für Silbervoltameter vorgeschlagen worden, und erhält man damit viel bessere Resultate als mit Nitratlösung. Die Verwendung ist der von Methylschwefelsäure analog, da es sich auch um eine starke Säure handelt, die man mit einem großen Überschuß über die zum Lösen des Silbers erforderliche Menge verwenden kann.

Man erzeugt die Methylschwefelsäure durch Mischen von Methylalkohol und Schwefelsäure. Das Gemisch erhitzt sich, und es verläuft die Reaktion sehr rasch. Die älteren Angaben, wonach die Reaktion 8 bis 10 Stunden Zeit bei 100 ^{0} C. erfordern soll, sowie die bezüglichen Daten in den Handbüchern sind falsch, und es ist wahrschein-

1) Americ. Chem. Soc. 9, 395.

lich, daß die Reaktion nicht mehr Zeit beansprucht, als zum Mischen erforderlich ist.

Der Verfasser hat in seinem Laboratorium verschiedene Versuche mit Gemischen von 96 prozentiger Schwefelsäure und 88 prozentigem Methylalkohol bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Die besten Resultate wurden erhalten, wenn man den Alkohol einfach der Säure zumischt, gut mischt, etwa 5 Minuten stehen läßt und das Gemisch in kaltes Wasser gießt. In der Praxis dürfte es sich noch mehr empfehlen, das Gemisch auf Eis zu gießen.

Es wurden die nachstehenden Resultate erhalten:

Tabelle 65/66.

Nr.	H_2SO_4	Methylalkohol	Ausnutzung der Schwefelsäure Prozent	Ausnutzung des Alkohols Prozent
1	20 ccm = 35,8 g H_2SO_4	15 ccm = 10,9 g CH_4O	48	51
2		12 „ = 8,8 „ „	42	56
3		10 „ = 7,3 „ „	38	61
4		8 „ = 5,85 g „	33	66
5		6 „ = 4,4 g „	30	80
Mit Methylalkohol vom spezifischen Gewicht 0,817 = 92 % wurden folgende Resultate erhalten:				
6	20 ccm = 35,8 g H_2SO_4	12 ccm = 8,9 g CH_4O	47	61
7		10 „ = 7,44 g „	42	65
8		8 „ = 5,95 „ „	37	72

Die Bildung von Wasser verhindert den vollständigen Verlauf der Reaktion. Die für die Versuche verwendeten Rohmaterialien enthielten an und für sich schon Wasser. Mit wasserfreien Materialien müssen die Resultate bessere sein. Man erhält auch bessere Resultate mit rauchender H_2SO_4, die man mit einem Gehalte von 30 % SO_3 für rund 1,3 Cents pro Pfund (12 Pfg. pro Kilogramm) erhalten kann. Versuch: 155 g rauchende Schwefelsäure, 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 75 ccm Holzgeist mit 88 % Alkohol wurden in kleinen Mengen in der Weise gemischt, daß man vom Alkohol und der gewöhnlichen Schwefelsäure ausging. Man erzielte dabei eine Ausnutzung von 53 % der Säure und 67 % des Alkohols. Als Vergleich mit den obigen Tabellen diene, daß die Versuchsbedingungen einem Gemische von 20 ccm 96 prozentiger H_2SO_4 und 13,5 ccm Alkohol entsprechen, wofür sich aus der Tabelle eine Ausnutzung von etwa 46 % der Säure und 54 % des Alkohols ergeben würde.

Der Verlauf der Reaktion wurde durch Titration mit Ammoniak und Cochenille als Indikator verfolgt. Bei der Reaktion verschwindet

scheinbar Säure, da ein Molekül einer zweibasischen Säure in ein Molekül einer einbasischen Säure übergeführt wird. Dieser durch Titration sich ergebende scheinbare Säureverlust gibt mit 2 multipliziert die ausgenutzte Säuremenge, aus der man den in die Verbindung eingetretenen Alkohol berechnen kann.

In der Praxis wird man die erhaltene Methylschwefelsäure auf Eis gießen und die Lösung mit der entsprechenden Menge Bleikarbonat (eventuell auch Kalk oder Baryt) behandeln, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Das Filtrat vom Blei-, Kalzium- oder Bariumsulfat wird dann mit Silberkarbonat (aus Silbersulfat und Soda) behandelt, worauf die Lösung auf die entsprechende Konzentration (15 % CH_3SO_4' und 4 bis 6 % *Ag*) gebracht wird und zum Gebrauche fertig ist.

Wahrscheinlich kann man Äthylalkohol gerade so gut verwenden. Berücksichtigt man aber die entsprechenden Molekulargewichte, so müßte Äthylalkohol 1,425 mal billiger sein als Holzgeist, um konkurrieren zu können.

Eine Stromdichte von 20 bis 40 Amp/Quadratfuß (215 bis 323 Amp/qm) ist zulässig. Bei guter Mischung des Elektrolyten kann man bis auf einen Gehalt von 1,5 g Silber in 100 ccm heruntergehen, bevor es notwendig ist, die Lauge aufzufrischen. Der Zusatz von Gelatine oder ähnlicher Stoffe ist derzeit nicht mehr üblich, da deren Einfluß sich nur schwer kontrollieren läßt und der Niederschlag auch ohne Zusätze gut ausfällt. Die Anoden schlägt man am besten in Stoffsäcke ein. Man kann auch versilberte und leicht eingefettete Graphitkathoden verwenden, doch haftet das Silber daran nicht ganz sicher. Nach eintägigem Betriebe werden die Kathoden herausgenommen, abgezogen und wieder eingesetzt. Da wahrscheinlich immer etwas Silber abspringen und in die Zellen fallen wird, so verwendet man am besten gläserne Akkumulatorenzellen. Man kann diese leicht reinigen, und nehmen sie genügende Strommengen auf. Eine Zelle von rund 12 Zoll (etwa 300 mm) im Quadrat und 15 Zoll (etwa 375 mm) Tiefe kann leicht 110, wahrscheinlich bis 200 Amp. aufnehmen, während eine Steinzeugzelle für das Balbach-Verfahren bei 4 Fuß (1,22 m) Länge, 1 Fuß (0,3 m) Tiefe und 2 Fuß (0,61 m) Breite nur 100, höchstens 200 Amp. aufzunehmen in der Lage ist und den achtfachen Platz beansprucht.

Die Raffinationskosten können für die verschiedenen Verfahren nach den Angaben der Tabelle 67 geschätzt werden. Dabei ist in allen Fällen eine Verzinsung der Anlagekosten mit 10 % und des Metallstockes mit 6 % eingerechnet. Es ist klar, daß die Einschmelz-

kosten für das Rohmetall und das raffinierte Silber in allen drei Fällen die gleichen bleiben.

Die vergleichende Kostenberechnung der Tabelle 67 bezieht sich auf eine tägliche Verarbeitung von 20000 Unzen (622 kg).

Tabelle 67.

	Möbius		Balbach		Betts	
	Cents pro Unze	Pfennig pro Kilogramm	Cents pro Unze	Pfennig pro Kilogramm	Cents pro Unze	Pfennig pro Kilogramm
Verzinsung der Anlage einschließlich Elektrolyt	0,0090	0,122	0,0088	0,119	0,0042	0,057
Kraft zu 60 Dollar (252 Mk.) pro Jahrespferd	0,0146	0,197	0,0369	0,498	0,0049	0,066
Zinsen des Güldisch-Silbers in den Zellen	0,0142	0,192	0,0142	0,192	0,0142	0,192
Zinsen des übrigen Stockes an Edelmetall	0,0284	0,383	0,0284	0,383	0,0284	0,383
Betriebsleitung und Löhne	0,0850	1,147	0,0850	1,147	0,0850	1,147
Chemikalien	0,0100	0,135	0,0150	0,203	0,0100	0,135
Brennmaterial und Schmelzzubehör	0,0100	0,135	0,0110	0,135	0,0065	0,088
Summa:	0,1712	2,311	0,1983	2,677	0,1532	2,068

Die obigen Zahlen kann man als ziemlich genau annehmen, während die Tatsache, daß das von Wm. Thum[1]) modifizierte Balbach-Verfahren in neuen Anlagen eingerichtet wurde, dagegen sprechen würde. Man kann schwer übersehen, worin dieses Verfahren gegenüber Möbius im Vorteil sein sollte, wenn nicht vielleicht Löhne und Metallzinsen in Frage kommen. Im übrigen ist es wahrscheinlich, daß die obigen Zahlen für das Balbach-Verfahren etwas zu hoch sind. Ein Betriebsdirektor vertrat dem Verfasser gegenüber die Ansicht, daß die Betriebskosten bei den Verfahren von Möbius und Balbach annähernd die gleichen sind, während letzteres Verfahren den Vorteil größerer Einfachheit für sich hat.

Kommt Rohmetall zur Behandlung, welches größere Mengen unedler Metalle enthält, z. B. Kupfer, Blei oder Wismut, so verschieben sich die Betriebskosten. Man kann diese dann allgemein durch die Formel

$$C = A + xC + yB + zP$$

ausdrücken. In dieser bezeichnet A die Schmelz- und Raffinierkosten für die Gewichtseinheit eines von unedlen Metallen freien Güldisch-Silbers. C, B und P sind die Kosten, die zur Gewinnung

1) Amerik. Pat.

je einer Gewichtseinheit Kupfer, Wismut und Blei aus dem Elektrolyten und zur entsprechenden Ergänzung des Silbers in der Lösung erforderlich sind. x, y und z sind die vorhandenen bezüglichen Mengen.

Bei den Verfahren von Möbius und Balbach kostet die Gewinnung von einer Troy-Unze (31,1 g) Wismut aus dem Schlamme:

	Cents pro Unze	Pfennig pro Kilogramm
1. Waschen des Goldes mit Soda, um das lösliche Hydrat oder Karbonat zu bilden, Lösen in kalter Salpetersäure, Erhitzen der Lösung, um das basische Nitrat auszufällen	0,13	1,755
2. Reduktion und Schmelzen des basischen Nitrates auf metallisches Wismut	0,05	0,675
3. Silberkarbonat für Ergänzung des Elektrolyten . .	0,46	6,210
Summa	0,64	8,640

Das Kupfer könnte als Kupfernitrat auskristallisiert und die verdünnte Lösung elektrolytisch auf Kupfer und Salpetersäure, die in den Prozeß zurückkehrt, verarbeitet werden, doch wird dieses Verfahren wahrscheinlich derzeit nicht angewendet.

4. Geschätzte Kosten für die Kupfergewinnung . . .	0,30	4,05

Wenn Bleinitrat mit dem Kupfernitrat auskristallisiert ist, könnte man beide wieder lösen, das Kupfer wie oben mit Platin- oder Kohleanoden ausfällen. Das zurückbleibende Bleinitrat wäre einzudampfen und aus der Mutterlauge auszukristallisieren. Man könnte auch Bleisuperoxyd erzeugen.

5. Geschätzte Kosten für Verdampfen des Bleinitrats und Verluste an Salpetersäure	0,30	4,05

Nimmt man an, daß das Güldisch-Silber 10 % Blei, 10 % Wismut und 10 % Kupfer enthält, so wären dann die Raffinierkosten dieses unreinen Rohmetalles wie folgt zu berechnen:

$$C = 0{,}18 + \frac{1}{10} \cdot 0{,}64 + \frac{1}{10} \cdot 0{,}3 + \frac{1}{10} \cdot 0{,}3 = 0{,}304 \text{ Cents pro Unze.}$$

oder

$$C = 2{,}43 + \frac{1}{10} \cdot 8{,}64 + \frac{1}{10} \cdot 4{,}05 + \frac{1}{10} \cdot 4{,}05$$

$$= 4{,}104 \text{ Pfg. pro Kilogramm.}$$

Bei dem Verfahren des Verfassers würden die bezüglichen Werte etwas niedriger sein, da:

1. Keine greifbaren Verluste an der die Grundlage des Elektrolyten bildenden Säure in Frage kommen.

2. Keine besondere Operation erforderlich ist, um das Wismut aus dem Schlamme auszuziehen.

3. Das Aufarbeiten des durch Wismut gefällten Kupfer-Silberniederschlages und des durch Blei gefällten Wismut-Kupferniederschlages durch Behandeln mit Ferrisulfat, heißer Schwefelsäure usw. einfacher ist.

Der Verfasser schätzt die bezüglichen Werte für C, B und P auf 0,5, 0,2 und 0,1 Cents pro Unze (6,75, 2,7 und 1,35 Pfg. pro Kilogramm). Wenn diese Werte zu erreichen sind, so würden die Raffinierkosten für das gleiche Rohmetall betragen:

$$C = 0{,}17 + \frac{1}{10} \cdot 0{,}5 + \frac{1}{10} \cdot 0{,}2 + \frac{1}{10} \cdot 0{,}1 = 0{,}250 \text{ Cents pro Unze}$$

bezw.

$$C = 2{,}295 + \frac{1}{10} \cdot 6{,}75 + \frac{1}{10} \cdot 2{,}7 + \frac{1}{10} \cdot 1{,}35$$
$$= 3{,}375 \text{ Pfg. pro Kilogramm.}$$

Diese Zahlen können natürlich auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen.

V. Kapitel.

Die Herstellung von Flußsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure[1]).

„Über diesen Gegenstand gibt es nach bestem Wissen des Verfassers nicht viel brauchbare Literatur. Die meisten Chemiker betrachten diese Säuren als recht gefährliche Substanzen und haben sie wahrscheinlich möglichst links liegen gelassen. Trotzdem finden

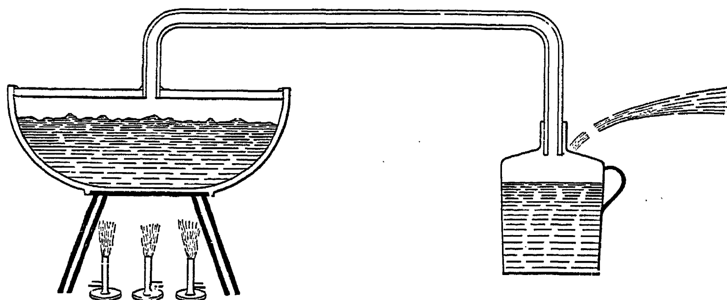


Fig. 26.

beide Säuren eine stetig zunehmende Verwendung für zahlreiche Zwecke. Ihre Darstellung ist, wenn man die entsprechenden Vorsichtsmaßregeln trifft, eine leichte und gefahrlose.

Die Flußspatproben werden in der Weise untersucht, daß man 50 g hiervon in verschiedenem Verhältnisse mit 66 grädiger Schwefelsäure mischt und in kleinen Pfannen aus Eisenblech unter dem Abzuge abdestilliert. Für die Herstellung im kleinen Maßstabe für Laboratoriumszwecke gibt der in Fig. 26 dargestellte Apparat gute Resultate, wenn man ihn im Freien benutzt. Die Retorte besteht aus einem gewöhnlichen Gußeisentopf von vielleicht 1 Fuß (0,305 m) Durchmesser und 6 Zoll (0,15 m) Tiefe. Den passenden Deckel stellt man in der Weise her, daß man den Topf bis nahe an den

1) Mit Genehmigung der Redaktion aus Engineering and Mining Journ., 20. April 1907 wiedergegeben.

Rand mit Sand füllt, diesen glatt streicht und eine etwa $^1/_2$ Zoll (12 mm) hohe Schicht von Blei eingießt. Das Bleirohr wird getrennt in den Deckel eingesetzt und mündet in eine bleierne Flußsäureflasche, welche Wasser enthält. Das Wasser darf nicht bis zur Einmündung des Bleirohres reichen.

Während des Destillierens ist die Vorlage aus einem Schlauche mit Wasser zu bespülen, um sie kühl zu erhalten. Als Beschickung wurden 2 kg Flußspat und 2,5 kg 66grädige Schwefelsäure in dem Topfe gemischt. Der Flußspat löst sich zum größten Teile sofort in der Schwefelsäure, und entweichen, solange man nicht erhitzt, nicht viel Dämpfe. Hierauf wird der Deckel aufgesetzt und auf die Fugen Zement als Dichtungsmittel aufgegeben, der für diesen Zweck recht gut verwendbar ist.

Zunächst erwärmt man nur langsam, um zu starkes Aufschäumen zu vermeiden. Die Destillation dauert 2 bis 3 Stunden.

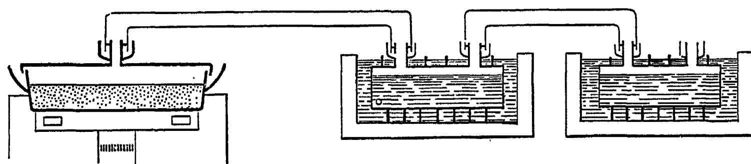


Fig. 27.

Das Ende kann man durch Befühlen des Bleirohres in der Nähe der Vorlage erkennen. Solange noch Säure übergeht, bleibt das Rohr heiß. Die Verluste sind gering, und kann man Ausbeuten um 80 $^0/_0$ herum erreichen.

Bei Arbeiten in größerem Maßstabe kann man das gleiche Prinzip mit Erfolg anwenden. Die allgemeine Anordnung ist in Fig. 27 dargestellt. Doch erfordert diese noch einige Erläuterungen. Der Eisentopf kann etwa 8 Fuß (etwa 2,5 m) Durchmesser bei 3 Fuß (etwa 0,9 m) Höhe in der Mitte messen und etwa 1 Zoll (25 mm) stark sein. Der Boden wird etwas gewölbt gemacht, damit er nicht springt. Der gußeiserne, ebenfalls etwa 1 Zoll (25 mm) starke Deckel greift in einen ringförmigen Abschluß am Gefäßrande, den man mit konzentrierter Schwefelsäure füllt. Alle übrigen Verschlüsse werden in der gleichen Weise hergestellt, nur kann man bei den Vorlagen, deren Temperatur nicht so hoch steigt, Wasser als Abschluß verwenden. Die Anwendung von Bleiretorten und Bleideckeln ist überflüssig.

Die Vorlagen bestehen aus zwei oder drei Bleigefäßen von etwa 1 cbm Fassungsraum, sind in Wasserbehälter ganz eingetaucht

und teilweise mit Wasser oder verdünnter HF gefüllt. Die Vorlagen stellt man am besten aus starkem Bleibleche her, versieht sie außen mit Holzversteifungen und befestigt an diesen die an das Bleireservoir angelöteten Bleistreifen. Den kleineren Entwicklungsrohren gibt man etwa 5 Zoll (rund 125 mm) Durchmesser. Die Vorlagen sind mit einem Überlaufe versehen, damit die Säure nie bis an den Rand der Entwicklungsrohre steigen kann. Würde dies eintreten, so würde ein teilweises Vakuum entstehen und Wasser in das Entwicklungsgefäß nachgesaugt werden. Die wahrscheinliche Folge davon wären Explosionen.

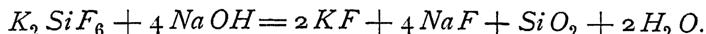
Eine Beschickung besteht aus 1000 Pfund (454 kg) gemahlenem Flußspat und 1000 bis 1200 Pfund (454 bis 545 kg) 66 grädiger Schwefelsäure. Zuerst geht SiF_4 über und schlägt Kieselsäure im Wasser der ersten Vorlage nieder. Die Absorption wird dadurch etwas gehindert, so daß man das Wasser der ersten Vorlage durchrühren muß, bis der größte Teil des SiF_4 übergegangen ist. Man kann den Apparat am Morgen beschicken, und ist dann die Destillation gegen Nacht zu Ende.

Als Brennmaterial dient Kohle, die auf einem Roste von etwa 3 Quadratfuß (0,28 qm) Oberfläche verbrannt wird. Der Rückstand in dem Entwickler ist verhältnismäßig hart und muß nach dem Abkühlen mit Spitzeisen und Schaufel entfernt werden. Das Ausbringen beträgt auf Schwefelsäure gerechnet annähernd 80 bis 96 $^0/_0$. Die Herstellungskosten sind nicht hoch. Sie bestehen hauptsächlich aus dem erforderlichen Rohmateriale. Um 1 Teil wasserfreie HF herzustellen, sind etwa $2^1/_2$ Teile Flußspat und 3 Teile Schwefelsäure erforderlich. Flußspat und Schwefelsäure kosten rund 10 bis 15 Dollar (42 bis 63 Mk.) pro Tonne. Die Kosten für Rohmaterial betragen ausschließlich Kohle annähernd $2^3/_4$ bis $4^1/_8$ Cents pro Pfund (26 bis 38 Pfg. pro Kilogramm) wasserfreie HF.

Bei der Untersuchung der Säure wird diese mit dem Mehrfachen ihres Volumens einer gesättigten und neutralen Kaliumnitratlösung versetzt. Man erhält einen Niederschlag von kieselfluorwasserstoffsaurem Kalium und titriert die Lösung mit Ätznatron und Phenolphthalein in der Kälte. Man erhält dadurch die Gesamtsumme an HF und H_2SiF_6.

Hierauf erhitzt man zum Sieden und titriert wieder mit Ätznatron bis zu einem zweiten Endpunkte. Bei der ersten Titration wurde die vorhandene HF und die durch die Reaktion von Kaliumnitrat und Kieselflußsäure frei gewordene Salpetersäure durch das

Alkali neutralisiert. Bei der weiteren Titration in der Hitze wird das gefällte $K_2\,Si\,F_6$ durch das Alkali zersetzt nach folgender Gleichung:



$$K_2\,Si\,F_6 + 4\,Na\,OH = 2\,KF + 4\,Na\,F + Si\,O_2 + 2\,H_2\,O.$$

1 g $Na\,OH$, welches bei der zweiten Titration verbraucht wurde, entspricht 0,9 g $H_2\,Si\,F_6$ in der Probe. Um die Menge HF, die vorhanden ist, zu berechnen, muß man die bei der zweiten Titration verbräuchte Anzahl Kubikzentimeter $Na\,OH$ durch 2 dividieren und von der bei der ersten Titration verbrauchten Menge abziehen. Der Rest entspricht der HF, und zwar ist 1 g $Na\,OH = 0{,}5$ g HF.

Flußsäure wurde mit Erfolg in ausgepichten Bierfässern verschickt, und halten diese auch lange Transporte gut aus; man verwendet auch rechteckige Bleiballons. Das Aufbewahren in Bleigefäßen ist nicht vorteilhaft, da diese korrodiert werden. Wahrscheinlich ist hierbei die Anwesenheit von Schwefelsäure oder Kieselflußsäure von Einfluß.

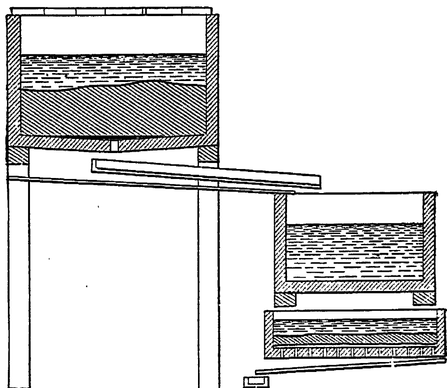


Fig. 28.

Der Verfasser verdankt Herrn W. Valentine eine Anzahl der vorstehenden Angaben."

Die Überführung von Flußsäure in Kieselfluorwasserstoffsäure kann in verbleiten Gefäßen und in der in Fig. 28 dargestellten Anordnung erfolgen.

Das Reservoir mißt 5 bis 6 Fuß (etwa 1,5 bis 1,8 m) im Quadrat und ist zu $1/_3$ mit reinem Sande oder Quarzstücken gefüllt. Die Arbeitsweise beruht darauf, daß, während kalte Flußsäure beim Fließen durch den Sand nur teilweise in $H_2\,Si\,F_6$ übergeführt wird, in der Wärme die Reaktion genügende Hitze entwickelt, um das Gemisch warm zu erhalten und nur reine $H_2\,Si\,F_6$ zu geben.

Dementsprechend füllt man im Anfange das Reservoir mit Wasser und bläst Dampf ein, bis das Wasser kocht. Ist dies erreicht, dann läßt man das Wasser ablaufen und setzt 30- bis 35 prozentige Säure zu. Das Gefäß wird mit Brettern zugedeckt. Um das Verdampfen von Säure zu vermeiden, muß man genügende Mengen kaltes Wasser zufließen lassen.

Auf 1 Quadratfuß Sandfläche (0,093 qm) läßt man in Trail in 24 Stunden ein Barrel (163 Liter) durchlaufen, mit der genügenden Wassermenge, um Verdampfen zu vermeiden. Solange noch Säure zugesetzt wird, kühlt das Reservoir nicht aus. Die ablaufende Säure braucht man nur zu verdünnen und mit der entsprechenden Menge Bleiweiß zu versetzen.

Das Reservoir wird am besten hochgelegt, so daß die Säure direkt in die anderen Reservoire fließen kann. In Trail wurde die Säure in Fässern befördert, der Spund eingeschlagen und die Säure in die Behälter entleert, was eine recht unangenehme Arbeit war. Steht Druck zur Verfügung, so wird man jedenfalls mit verbleiten Montejus besser arbeiten. Wenn es angänglich ist, erzeugt man die Flußsäure auf der ansteigenden Seite des Werkes, so daß sie nur durch eigenes Gefälle weiter befördert wird.

VI. Kapitel.

Wahl der Arbeitsbedingungen.

Dieses Kapitel soll ein gegenseitiges Abwägen der verschiedenen Möglichkeiten in der Arbeitsweise, der Anordnung der Anlage, der Schlammbehandlung usw. umfassen.

Der wichtigste zu entscheidende Faktor ist die Wahl der bei der Bleiraffination einzuhaltenden Stromdichte. Die Frage kann von den verschiedensten Gesichtspunkten aus behandelt werden, von denen jedoch eine ganze Reihe, als ohne Einfluß auf das Endprodukt, von Anfang an ausscheidet.

Von großer Wichtigkeit ist auch die Wahl der Elektrodenanordnung — ob man nämlich das Serien- oder Multiplesystem anwendet. Die wichtigsten Vorteile dieser beiden Systeme sind die folgenden:

Beim Seriensysteme erspart man 40 bis 50 % an Kraftkosten bezw. 34 Kilowattstunden pro Tonne im Werte von rund 28 Cents (1,18 Mk.). Es sind ferner keine Mutterbleche erforderlich. Die Ersparnis beträgt bei Bleikathoden 15 bis 20 Cents (63 bis 84 Pfg.) pro Tonne, bei verbleiten Stahlkathoden bedeutend weniger.

Abgesehen von der Kraftanlage, werden die sonstigen Anlagekosten bedeutend niedriger. Man kann eine Ersparnis von rund 50 Dollar (210 Mk.) pro Tonne Tagesproduktion rechnen, was bei 10 % Verzinsung 4 Cents (17 Pfg.) pro Tonne entspricht.

Der gesamte Vorteil beträgt also rund 50 Cents (2,10 Mk.) pro Tonne.

Im Gegensatze hierzu erfordert das Multipleverfahren nur das Gießen und Einsetzen von halb soviel Anoden und erzeugt weniger Anodenabfall. Diese Vorteile kann man mit 10 bis 15 Cents (42 bis 63 Pfg.) pro Tonne bewerten. Ferner ist es nicht erforderlich, den Anodenabfall und den Schlamm von dem Kathodenblei zu trennen, was mit 20 Cents (84 Pfg.) pro Tonne und mehr zu bewerten ist, da man außerdem auch ein besser raffiniertes Blei erzeugt. Die verminderten Zinsen für Anoden dürften leicht 5 Cents (21 Pfg.)

pro Tonne ausmachen. Die gesamten Vorteile bei diesem Verfahren betragen also 35 bis 40 Cents (1,47 bis 1,68 Mk.) und darüber.

Es ist anzunehmen, daß dem Seriensysteme noch andere Nachteile anhaften, die nur diejenigen näher kennen dürften, denen Erfahrungen mit dieser Arbeitsweise zur Verfügung stehen.

Bei Entscheidung über die Wahl des Systemes muß man auch die Zusammensetzung des Rohmetalles sorgfältig in Erwägung ziehen. Das Serienverfahren wird am ehesten bei jenen Rohbleisorten gute Resultate geben, welche nur sehr wenig Anodenschlamm geben, wie z. B. bei dem Blei aus Missouri, oder aber bei verhältnismäßig unreinen Bleisorten mit 1,5 % Antimon und Arsen und darüber. Bei diesen letzteren Bleisorten bleibt der Schlamm zusammenhängend, und man könnte wahrscheinlich die ganze Anode in einer Operation in Lösung bringen und erst ausschalten, wenn das Kathodenblei an der Rückseite anfängt korrodiert zu werden. Der Schlamm würde als zarte poröse Platte zurückbleiben, die vom Kathodenblei scharf abgetrennt ist. Bei den durchschnittlichen Rohbleisorten mit geringem Arsengehalte und 0,5 bis 1 % Antimon ist der Anodenschlamm so voluminös und weich, daß er von der Anode heruntergleiten und den größten Teil des Raumes zwischen den Elektroden ausfüllen würde. Dem könnte man allerdings dadurch abhelfen, daß man die Bäder nahezu doppelt so tief macht als die Elektroden hoch sind. Man müßte dann aber auf dem Boden der Bäder in Abständen von 1 Fuß (30 cm) Querbretter anbringen, um direkten Stromübergang in größerem Umfange zu vermeiden.

Die veröffentlichten Unterlagen über das Seriensystem beziehen sich alle auf die Kupferraffination und sind nicht so ohne weiteres auf die Bleiraffination zu übertragen. Einer der Haupteinwürfe, welchen man dem Seriensysteme bei der Kupferraffination macht, betrifft die Kosten für die Herstellung glatter und gleichmäßiger Elektroden. Bei Blei liegen die Verhältnisse einfacher, da es sich viel leichter schmelzen und auswalzen läßt. Die Trennung des Anodenabfalles von dem Elektrolytmetalle, welche bei Kupfer 60 Cents (2,52 Mk.) pro Tonne kostet, würde bei Blei lange nicht soviel Auslagen verursachen.

Bei der geringen Wahrscheinlichkeit, mit dem Seriensysteme besser zu arbeiten, und der Aussicht, eher das Gegenteil zu erreichen, ist anzunehmen, daß man für die Bleiraffination das Multiplesystem vorziehen wird. Eine Ausnahme machen so kleine Anlagen, daß es sich nicht lohnt, einen eigenen Generator für hohe Stromstärke und

niedere Spannung zu beschaffen. Eventuell können auch sehr hohe Kraftkosten das Seriensystem befürworten.

Aber selbst bei kleinen Anlagen kann ein anderes System, welches in Vorschlag gebracht wurde[1]) und bis zu einem gewissen Grade die Vorzüge beider Systeme vereinigt, noch bessere Dienste leisten als das reine Seriensystem. Das Prinzip dieser Anordnung ist aus Fig. 28a leicht zu entnehmen.

Man kann beim Multiplesysteme noch verschiedene Verbesserungen anbringen, die an anderer Stelle beschrieben werden, und ist es dann gegenüber dem Seriensysteme in entschiedenem Vorteile.

Bei der Wahl der Stromdichte haben wir die nachstehenden Umstände zu berücksichtigen:

1. Reinheit des Bleies. Es ist klar, daß die Stromdichten so weit getrieben werden können, daß die Verunreinigungen in Lösung gehen und an der Kathode nicht ausfallen. Bei der prak-

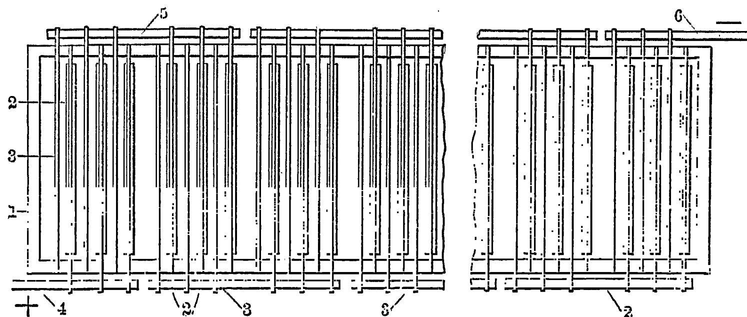


Fig. 28a.

tischen Wahl der Stromdichte spielt aber dieser Umstand keine Rolle, da einwandsfrei nachgewiesen ist, daß man bei allen Stromdichten, die von anderen Gesichtspunkten aus zulässig sind, immer reines Elektrolytblei erhält.

2. Kosten des Leimes im Elektrolyten. Es ist anzunehmen, daß mit steigender Stromdichte auch der Leimverbrauch etwas zunimmt. Da man jedoch pro Tonne erzeugten Bleies nur $1/2$ bis $3/4$ Pfund (227 bis 340 g) Leim benötigt, so ist wohl ein etwas größerer oder geringerer Verbrauch dieses Zusatzes kein Faktor, der eine Rolle spielen würde.

3. Platzbedarf. Niedere Stromdichten bedingen eine größere Ausdehnung des Bäderraumes und mithin etwas höhere Gebäudekosten. Für jedes Ampere unter 12 Amp/Quadratfuß sind etwa

1) Amerik. Pat. 789353 vom 9. Mai 1905.

20 Dollar (84 Mk.) an Gebäudekosten pro Tonne Tagesproduktion erforderlich. Geht man mit der Stromdichte bis auf 20 Amp/Quadratfuß (215 Amp/qm), so würde man für jede Tonne Tagesproduktion 100 Dollar (420 Mk.) an Gebäudekosten sparen. Kapitalisiert man die Beträge zu 10 %, so macht der ganze Unterschied in den Betriebskosten zwischen Stromdichten von 10 und 20 Amp/Quadratfuß (107 und 215 Amp/qm) nur etwa 3 Cents (12,6 Pfg.) pro Tonne aus. Unter Umständen kann der Grundstückswert eine Rolle spielen. In diesem Falle ist es aber besser, nach der Richtung zu sparen, daß man die Gänge zwischen den Bäderreihen enger macht und die Bäder etwas tiefer baut. Unter diesem Gesichtspunkte hat man die Anlage bei Locke, Blackett & Co. in New-Castle-on-Tyne gebaut. Man wählte eine Stromdichte von 12 Amp/Quadratfuß (130 Amp/qm) und ließ zwischen den Bäderreihen und an den Seiten nur Gänge von 20 Zoll (etwa 0,5 m) Breite. Eine solche Maßnahme ist eigentlich nicht gutzuheißen, da der Einfluß auf die Raffinierkosten pro Tonne ein äußerst geringer ist.

4. Zinsen des Metallstockes. Nimmt man eine Stromausbeute von 95 % an, so kann man die Dicke der bei verschiedenen Stromdichten pro Woche in Lösung gehenden Anodenschicht wie folgt annehmen.

Tabelle 68.

Stromdichte in Ampere pro		Von jeder Seite der Anoden gelöst pro Woche	
Quadratfuß	Quadratmeter	Zoll	Millimeter
10	107	0,243	6,17
12,5	134	0,305	7,75
15	161	0,365	9,27
17,5	190	0,425	10,80
20	215	0,486	12,34

Der erforderliche Metallstock hängt natürlich mit der Dicke der Anoden zusammen. Es ist natürlich unökonomisch, die Anoden sehr dünn zu nehmen, weil dann die Kosten für das Gießen, Einsetzen, Reinigen usw. hoch werden.

Die passendste Anodendicke ist in erster Linie von der Stärke abhängig, in der man die Kathodenplatten erzeugen kann. Jeder Satz Anoden sollte ein oder zwei Sätze Kathoden von entsprechender Stärke zu geben in der Lage sein. Nach den bisherigen Erfahrungen kann man annehmen, daß die Kathoden am besten mit einem Gewicht von etwa 35 Pfund/Quadratfuß (rund 170 kg/qm) niedergeschlagen werden. Nimmt man an, daß die Anode zwei Sätze

Kathoden gibt, und rechnet man 15 % wieder einzuschmelzenden Abfall und Schlamm, so würde eine Anode im üblichen Formate von 2×3 Fuß (etwa 60×90 cm) etwa 500 Pfund (227 kg) wiegen. Nimmt man den Wert des Rohmetalles mit 175 Dollar (735 Mk.) pro Tonne an, beziffert den Teil des in den Bädern hängenden Metalles mit durchschnittlich 5/6 der Gesamtmenge, läßt ferner eine Tagesproduktion ungeschmolzener Kathoden und eine gleiche Menge an geschmolzenem Vorrate (12 Stunden für das Umschmelzen angenommen), so ergeben sich für verschiedene Stromdichten die nachstehenden Zahlen.

Tabelle 69.

Stromdichte in Ampere pro		Gelöst pro Woche an beiden Anodenseiten		Metallwert pro Tonne Tagesprodukt		Zinsen bei 6 % pro Tonne	
Quadratfuß	Quadratmeter	Zoll	Millimeter	Dollar	Mark	Dollar	Mark
10	107	0,486	12,34	2570	10 794	0,423	1,78
12,5	134	0,608	15,50	2160	9072	0,355	1,49
15	161	0,730	18,54	1885	7917	0,310	1,30
17,5	190	0,850	21,60	1690	7098	0,278	1,17
20	215	0,974	24,68	1550	6510	0,255	1,07

Bei niederen Stromdichten sind die Zinsverluste ziemlich beträchtlich. Man könnte sie vielleicht auf 2/3 des Betrages einschränken, wenn man die Anoden nur halb so stark gießt; die dadurch erwachsenden Sonderkosten für Schmelzen und Manipulation dürften aber den Vorteil zum größten Teil, wenn nicht ganz, wieder aufheben.

5. Amortisation der Bäder. Bei den bisher gebräuchlichen Holzbädern kann man die Lebensdauer mit vier Jahren und die Kosten mit 40 Dollar (168 Mk.) pro Stück annehmen. Bei höherer Stromdichte ist natürlich nur eine geringere Anzahl Bäder instand zu halten. Setzt man einen gewissen Betrag für Reparaturen in Rechnung, so stellen sich die Kosten wie folgt.

Tabelle 70.

Stromdichte		Amortisationsquote pro Tonne Blei	
Quadratfuß	Quadratmeter	Dollar	Mark
10	107	0,143	0,60
12,5	134	0,114	0,48
15	161	0,095	0,40
17,5	190	0,081	0,34
20	215	0,071	0,30

6. Säureverluste. In Trail wird mit einer Stromdichte von 16 Amp/Quadratfuß (172 Amp/qm) gearbeitet. Die gesamten Säure-

verluste betragen 10 Pfund (4,54 kg) wasserfreie $H_2 SiF_6$ pro Tonne[1]), wobei die Lösung 6 bis 7 g Blei und 12 bis 13 g SiF_6 in 100 ccm enthält. In New-Castle-on-Tyne wurde bei einer Stromdichte von 11 Amp/Quadratfuß (rund 120 Amp/qm) ein Verlust von 6 Pfund pro Tonne von 2240 Pfund (rund 1000 kg) gefunden, und enthielt die Lösung 6 g Blei und 15 g SiF_6 in 100 ccm.

In den Jahren 1902 und 1903 wurden in Trail nachstehende Säureverluste festgestellt.

Tabelle 71.

Zeit	SiF_6-Verlust pro Tonne Blei	
	Pfund	Kilogramm
1. August bis 16. September 1902	13,8	6,26
16. September bis 6. Oktober 1902	7,7	3,50
22. Januar bis 13. Februar 1903	6,3	2,87

Bei den letzten beiden Feststellungen war die Stromdichte 12 und 10 Amp/Quadratfuß (130 und 108 Amp/qm) und enthielten die Lösungen 7,5 und 8,5 g SiF_6 in 100 ccm. Die Zahlen sind für einen geregelten Betrieb noch immer zu hoch, da die Vorrichtungen zum Sammeln von Tropflauge und Waschwässern noch recht rohe waren. Das ist besonders bei der ersten Periode zu berücksichtigen, in welcher die verschiedenen Operationen noch nicht recht systematisch geregelt waren.

Die Verwendung von höheren Stromdichten wird natürlich dazu beitragen, die Säureverluste pro Tonne zu vermindern. Es ist aber gar nicht notwendig, daß bei guter Konstruktion der Bäder und entsprechenden Auffangvorrichtungen überhaupt Säureverluste eintreten. Die einzige Möglichkeit, in der hohe Stromdichten an und für sich auch die Säureverluste erhöhen könnten, wäre dann gegeben, wenn sich die Kieselsäure im Schlamme schneller ausscheidet, als sie von der freien HF des Elektrolyten wieder gelöst wird. Dies bedeutet jedoch nur einen Verlust an verhältnismäßig wertloser Kieselsäure, den man durch Auflösen von Kieselsäure im Bade oder durch Aufrühren des Elektrolyten mit dem Schlamme, wobei Kieselsäure und HF sich wieder verbinden, aufheben kann. Der letztere, so einfache Weg ist, soweit der Verfasser unterrichtet ist, im praktischen Betriebe noch nicht eingeführt worden.

Da wir keine Bestimmungen über den Säureverlust bei verschiedenen Stromdichten haben und die Tatsachen es nicht als wahr-

---

1) Laut Mitteilungen von A. J. Mc Nab in Trail. B. C. (Siehe Anhang.)

scheinlich erscheinen lassen, daß wenig höhere Stromdichten die Säureverluste erhöhen, so hat es wohl nicht viel Aussicht, auf eine Änderung der Stromdichten nach dieser Richtung besondere Hoffnungen zu setzen.

7. Verzinsung der Kupferleitungen. Diese bildet in bezug auf Veränderungen in der Stromdichte keine variable Größe, braucht also nicht in Berücksichtigung gezogen zu werden.

8. Verzinsung der Bäder und des Elektrolyten. Die betreffenden Beträge sind ganz geringfügig und können bezüglich Wahl der Stromdichte vernachlässigt werden. Innerhalb der in Frage kommenden Grenzen hat eine Änderung der Stromdichte keinen nennenswerten Einfluß auf die Beschaffenheit des Kathodenbleies und auf die Löhne zur Instandhaltung der Bäder.

9. Die Kraft. Die Kraftkosten pro Tonne schwanken nahezu im direkten Verhältnis mit der Stromdichte und natürlich auch mit den direkten Erzeugungskosten für den Strom. Die elektrische Pferdestärke ist im Durchschnittt jedenfalls mit 50 Dollar (210 Mk.) pro Jahr reichlich angenommen. Man kann im allgemeinen bei Anwendung von Gasmaschinen, Wasserkraft oder billiger Kohle diesen Satz bestimmt erreichen oder noch unterschreiten. Einen weiten Spielraum in den Kraftkosten kann man auch durch Änderung der Laugenkonzentration erreichen. Selbst bei niederen Stromdichten, z. B. 10 Amp/Quadratfuß (108 Amp/qm) ist es vorteilhafter, mit stärkerem Elektrolyten von etwa 16 g SiF_6'' in 100 ccm zu arbeiten, wenn der Preis der Säure nicht ein ganz außergewöhnlich hoher ist. Die vergleichenden Angaben des Verfassers beruhen also auf der Anwendung eines Elektrolyten mit 7 bis 8 g Pb'' und 16 bis 17 g SiF_6'' pro 100 ccm, und als Vergleich dient ein Elektrolyt mit 10 g Pb'' und 20 g SiF_6'' in 100 ccm. Bezüglich Bestimmung der Leitfähigkeit sei auf die Tabellen 18 und 19 und die Fig. 2, 3 und 4 verwiesen.

Die Leitfähigkeit ändert sich natürlich mit der Temperatur, doch ist innerhalb der in der Praxis eingehaltenen Grenzen der bezügliche Einfluß nicht von Bedeutung. In Trail wurde einmal der Elektrolyt im Speisereservoir durch eine Dampfschlange bis auf 50 ^{0} C. erhitzt. Diese Arbeitsweise ergab aber verschiedene Anstände in anderer Beziehung, die den Gewinn an Leitfähigkeit wieder aufhoben.

Den Einfluß der Temperatur bis zu 30 ^{0} C. ersieht man aus den Fig. 3 u. 4. Bei höheren Temperaturen wurden die Widerstände nicht gemessen, doch kann man die Werte bis zu 45 ^{0} C. extra-

polieren. Da man aber bisher mit Temperaturen über 30 ⁰ C. keine Erfolge erzielte, kann man für Rechnungszwecke diese obere Grenze annehmen. Diese Temperatur wird, wenn die Räume im Winter entsprechend geheizt werden, während des ganzen Jahres durchschnittlich schon von der Stromwärme geliefert. Dabei ist ein in der Praxis zulässiger Elektrodenabstand von $1^3/_4$ Zoll (über 44 mm) angenommen. Die Zahlen der Tabelle 72 sollen nicht die gesamten Kraftkosten angeben, sondern nur diejenigen, welche mit der Veränderung der Stromdichte schwanken. Die übrigen Kraftverluste in Leitungen und Kontakten können für alle Stromdichten als konstant angenommen werden und hängen nicht von diesen ab, sondern von anderen unabhängigen Faktoren, wie z. B. Kosten des Kupfers als Leitungsschienen und Kosten, die man an Löhnen für das Reinigen der Kontakte aufwendet. Die Kosten der Kraft sind in der Tabelle mit 50 Dollar (210 Mk.) pro elektrische Pferdestärke und Jahr angenommen.

Tabelle 72.

Stromdichte in Ampere pro		Berechnete Spannung aus dem Widerstande in Volt	Polarisation in Volt	Gesamtspannung in Volt	Kraftkosten pro Tonne bei 95 % Nutzeffekt	
Quadratfuß	Quadratmeter				Dollar	Mark
10	107	0,164	0,02	0,184	0,352	1,48
12,5	134	0,205	0,02	0,225	0,430	1,81
15	161	0,246	0,02	0,266	0,504	2,03
17,5	190	0,288	0,02	0,308	0,590	2,48
20	215	0,328	0,02	0,348	0,665	2,79

Die derzeitigen gesamten Kraftkosten pro Tonne sind bei Einrechnung der Verluste in Leitungen und Kontakten um etwa 0,18 Dollar (0,76 Mk.) höher.

Berücksichtigt man in Fig. 24 die Kurve für 30 ⁰ C., so würde eine Lösung mit 10 g Blei und 20 g SiF_6 in 100 ccm den Widerstand von 1,35 Ω/Kubikzoll (0,53 Ω/cdcm) auf 1,05 Ω/Kubikzoll (0,41 Ω pro Kubikdezimeter) herabsetzen. Die Kraftkosten würden dann, insbesondere bei den höheren Stromdichten, etwas niedriger werden.

Tabelle 73.

Stromdichte in Ampere pro		Berechnete Spannung aus dem Widerstande in Volt	Polarisation in Volt	Gesamtspannung in Volt	Kraftkosten pro Tonne bei 95 % Nutzeffekt	
Quadratfuß	Quadratmeter				Dollar	Mark
10	107	0,128	0,02	0,148	0,289	1,21
12,5	134	0,159	0,02	0,179	0,350	1,47
15	161	0,191	0,02	0,211	0,392	1,65
17,5	190	0,224	0,02	0,244	0,453	1,90
20	215	0,255	0,02	0,275	0,511	2,15

Es wurden auch stärkere Lösungen versucht. Über 17 g SiF_6 in 100 ccm ist man aber bisher in der Praxis nicht hinausgegangen.

Es sei endlich noch eine vergleichende Zusammenstellung gebracht, in welche die Kraftkosten, die Amortisation der Bäder und die Metallzinsen einbezogen sind. Die übrigen Faktoren sind nach den Erfahrungen des Verfassers nicht ins Gewicht fallend und heben sich gegenseitig auf.

Tabelle 74.

Stromdichte in Ampere pro Quadratfuß	Amortisation der Bäder Dollar	Unterschied in den Gebäudezinsen Dollar	Metallzinsen Dollar	Kraftkosten A Dollar	Kraftkosten B Dollar	Summe A Dollar	Summe B Dollar
10	0,143	0,030	0,423	0,352	0,289	0,948	0,885
12,5	0,114	0,023	0,355	0,430	0,350	0,922	0,842
15	0,095	0,015	0,310	0,504	0,392	0,924	0,812
17,5	0,081	0,008	0,278	0,590	0,453	0,957	0,820
20	0,071	0,000	0,255	0,665	0,511	0,991	0,837

Stromdichte in Ampere pro Quadratmeter	Amortisation der Bäder Mark	Unterschied in den Gebäudezinsen Mark	Metallzinsen Mark	Kraftkosten A Mark	Kraftkosten B Mark	Summe A Mark	Summe B Mark
107	0,60	0,13	1,78	1,48	1,21	3,99	3,72
134	0,48	0,10	1,49	1,81	1,47	3,88	3,54
161	0,40	0,06	1,30	2,03	1,65	3,79	3,41
190	0,34	0,03	1,17	2,48	1,90	4,02	3,44
215	0,30	0,00	1,07	2,79	2,15	4,16	3,52

Man wird also im allgemeinen mit Stromdichten, die um 15 Amp/Quadratfuß (161 Amp/qm) liegen, am günstigsten arbeiten, doch sind die Differenzen keine großen. Die Wahl der Stromdichte wird also von anderen Erwägungen, insbesondere den Anlagekosten und dem gewünschten Spielraume in der Produktionsmöglichkeit viel mehr beeinflußt werden.

Was die Anlagekosten anbelangt, so kann man einerseits die Leistung der Bäder erhöhen und dafür die Kraftanlagen einschränken oder andererseits die Kraftanlage verstärken und dafür die Kosten der Bäderanlage herabsetzen. Für jede Tonne, die pro Stunde raffiniert wird, muß die Kraftanlage zur Überwindung der Kontakte und sonstigen metallischen Widerstände (im Durchschnitt 0,1 Volt pro Zelle) 23,6 Kilowatt liefern. Rechnet man hierzu den je nach der Stromdichte schwankenden Kraftbedarf für die eigentliche Elektrolyse, so erhält man nachstehende Zahlen.

Tabelle 75.

Stromdichte in Ampere pro		Kilowatt		Kilowatt in Summe
Quadratfuß	Quadratmeter	a	b	
10	107	45,2	23,6	68,8
12,5	134	55,2	23,6	78,8
15	161	65,4	23,6	90,0
17,5	190	75,8	23,6	99,4
20	215	85,8	23,6	109,4

Die Kosten der Kraftanlage kann man im rohen Durchschnitt mit 135 Dollar (567 Mk.) pro Kilowatt annehmen. Die Bäderanlage kostet ausschließlich Bearbeitungsmaschinen und Kupferschienen, deren Betrag praktisch konstant bleibt, aber einschließlich Bäder, Elektrolyt und Terrain für jede Tonne Produktion pro Stunde 15000 Dollar (63000 Mk.) bei einer Stromdichte von 12,5 Amp. pro Quadratfuß (134 Amp/qm).

Bei einer Lösung mit 17 g SiF_6 pro 100 ccm schwanken dann die Anlagekosten wie folgt.

Tabelle 76.

Stromdichte in Ampere pro		Kraftanlage		Bäderanlage		Summe	
Quadratfuß	Quadratmeter	Dollar	Mark	Dollar	Mark	Dollar	Mark
10	107	9 270	38 934	18 750	78 750	28 020	117 684
12,5	134	10 650	44 730	15 000	63 000	25 650	107 730
15	161	12 150	51 030	12 000	50 400	24 150	101 430
17,5	190	13 400	56 280	10 714	45 000	24 114	101 280
20	215	14 750	61 950	9 375	39 375	24 125	101 325

Mit einer stärkeren Lösung von 20 g SiF_6 und 10 g *Pb* in 100 ccm ergeben sich nachstehende Werte.

Tabelle 77.

Stromdichte in Ampere pro		Kraftanlage		Bäderanlage		Summe	
Quadratfuß	Quadratmeter	Dollar	Mark	Dollar	Mark	Dollar	Mark
10	107	7 960	33 432	20 000	84 000	27 960	117 432
12,5	134	9 050	38 010	16 000	67 200	25 050	105 210
15	161	9 370	39 354	13 333	56 000	22 703	95 354
17,5	190	10 350	43 470	11 428	48 000	21 778	91 470
20	215	11 250	47 250	10 000	42 000	21 250	89 250

Aus vorstehenden Zusammenstellungen ist anzunehmen, daß die weiteren Fortschritte zu höheren Stromdichten und stärkeren Lösungen neigen werden. Wahrscheinlich wird man zu Stromdichten bis zu 20 Amp/Quadratfuß (215 Amp/qm) übergehen, wenn keine unvorhergesehenen Schwierigkeiten auftauchen.

Eine Anlage, die man für 15 Amp/Quadratfuß (161 Amp/qm) Stromdichte gebaut hat, kann so eingerichtet werden, daß sie durch geringe Verstärkung des Elektrolyten eine Überlastung um $^1/_3$ zu bewältigen imstande ist.

Jedenfalls soll man sich auf keine solchen Änderungen in Stromdichte und Laugenkonzentration einlassen, bei welchen kein fester Bleiniederschlag erhalten wird. Die gesteigerten Säureverluste würden bei weitem jeden sonstigen Vorteil aufheben.

Wahl des Schlammverarbeitungsverfahrens. Von der großen Anzahl von Verfahren, welche mehr oder weniger ausführlich im zweiten Kapitel beschrieben wurden, kann man nur die nachstehenden als derzeit für die allgemeine Praxis reif ansehen. Die übrigen Verfahren sind entweder noch zu wenig ausgebildet oder nur in ganz besonderen Fällen anwendbar. Das Schwefelnatriumverfahren ist in Trail in ausgedehntem Versuchsbetriebe studiert worden, doch sind die ganzen Einzelheiten noch nicht herausgegeben worden.

Die weiter unten beschriebenen Verfahren sind durch viele Versuche eingehend erprobt worden und sind entweder schon in die Praxis übergegangen oder ist deren Einführung als wahrscheinlich anzunehmen.

1a) Schmelzen mit Schwefel auf Stein und Schlacke, besonders wenn der Schlamm wenig oder kein Wismut enthält.

1b) Schmelzen auf Güldisch-Silber, Stein und Schlacke, insbesondere für wismuthaltige Schlämme.

2. Extraktion des Kupfers und Arsens mit Schwefelsäure und des Antimons aus dem Rückstande mit Flußsäure. Hierbei kann die Oxydation des Schlammes erfolgen:

c) Durch Rösten mit Schwefelsäure.

d) Durch Trocknen an der Luft.

e) Durch Behandeln mit elektrolytisch erzeugtem Ferrisulfat.

Bei Verfahren 1a werden Kupfer und Silber in Kupfersulfür und Schwefelsilber übergeführt. Diese müssen zu Metall reduziert und elektrolytisch raffiniert werden. Alle Verfahren zum Überführen von Stein in Metall, soweit sie mit Erfolg durchführbar sind, bleiben immer ziemlich kostspielig. Wenn also halbwegs größere Mengen von Kupfer und Silber vorliegen, so ist dieses Verfahren den anderen gegenüber im Nachteile. Hingegen leistet es ausgezeichnete Dienste bei Schlämmen, welche nur wenig Kupfer und Silber enthalten. Nimmt man an, daß das zu raffinierende Rohblei 50 Unzen Silber pro Tonne (etwa 0,15 %) und 0,2 % Kupfer, neben 20 Pfund (0,9 %) Antimon und 8 Pfund Arsen (gegen 0,4 %) enthält, so

kommt man bei einer großen Tagesproduktion von z. B. 100 Tonnen auf die nachstehenden Betriebskosten.

Tabelle 78.

	Pro Tonne Blei	
	Dollar	Mark
Trocknen und Oxydieren des Schlammes	0,05	0,210
Schmelzen in Eisentiegeln, Kohle, Löhne und Reparaturen	0,08	0,336
Schwefel, 2 Pfund (0,91 kg)	0,03	0,126
Mahlen des Steines, Erhitzen mit Schwefelsäure und Schmelzen. Kohle, Löhne, Reparaturen und Schwefelsäure	0,11	0,462
Elektrolytische Verarbeitung der Legierung auf Kupfer	0,04	0,168
Schmelzen und Raffinieren des Silbers	0,11	0,462
Mahlen und Auslaugen der Schlacke auf *Sb* F_3-Lösung. Schmelzen und Raffinieren des Bleisulfatrückstandes	0,12	0,504
Fällen von 20 Pfund (9,1 kg) Antimon	0,40	1,680
Summa:	0,94	3,948

Nimmt man für Verfahren **1b** ein Rohblei an, welches pro Tonne 20 Pfund Antimon (0,9 %), 2 Pfund Kupfer (0,09 %), 6 Pfund Arsen (0,27 %), 2 Pfund Wismut (0,09 %) und 70 Unzen Silber (0,022 %) enthält, so lassen sich die Betriebskosten wie folgt schätzen.

Tabelle 79.

	Pro Tonne Blei	
	Dollar	Mark
Trocknen und Oxydieren des Schlammes	0,05	0,210
Schmelzen in Eisentiegeln	0,08	0,336
Behandlung des Steines wie oben	0,05	0,210
Elektrolytische Raffination des Güldisch-Silbers, Wiedergewinnung des Wismuts, Kupfers, Silbers und Goldes	0,21	0,882
Mahlen und Laugen der Schlacke wie oben	0,12	0,504
Fällen von 20 Pfund (91 kg) Antimon	0,40	1,680
Summa:	0,91	3,822

Gewöhnlich wird der Schlamm für die obigen Verfahren zu viel Kupfer enthalten, und wahrscheinlich wird dieser Punkt in Zukunft für die elektrolytischen Raffinerien noch mehr ins Gewicht fallen. Der Verfasser geht dabei von folgenden Gesichtspunkten aus: Das beim Erzverschmelzen gewonnene Rohblei enthält sehr oft Kupfer. Die Hütte bekommt für das Kupfer in ihrem Rohblei nichts bezahlt, während sie für das Kupfer im Steine etwas, wenn auch bei weitem nicht den vollen Wert erhält. Das Blei wird also beim Kühlen abgeschäumt und das Gekrätz, mit oder ohne möglichster Aussaigerung des Bleies, in den Schachtofen zurückgebracht. Man erhält dann das Kupfer in einem Steine, der im Durchschnitt 40 %

Kupfer und 10 bis 15 % Blei enthalten dürfte. Für das Blei im Steine wird in der Regel nichts erlöst. Rechnet man diesen Verlust ab, so wird der Wert des Kupfers im Gekrätz um etwa 6 Cents pro Pfund (etwa 55 Pfg. pro Kilogramm) vermindert. Wird das Rohblei nach dem Parkes-Verfahren raffiniert, so ist der Raffineur bezüglich der Widergewinnung des Kupfers dem Schmelzer gegenüber nicht im Vorteile, da er das Gekrätz ebenfalls wieder durch den Bleiofen gehen lassen muß. Bei einer elektrolytischen Raffinerie hingegen trifft dies nicht zu. Stehen bei einer solchen der Schmelzer und der Raffineur unter der gleichen Leitung, so wird man bald zur Einsicht kommen, daß es unökonomisch ist, auf möglichst viel kupferhaltiges Gekrätz hinzuarbeiten. Lohnraffinerien mit elektrolytischem Betriebe können der Hütte einen genügenden Wert für das Kupfer im Rohblei zahlen, um sie von dieser unvorteilhaften Arbeitsweise abzubringen. Es ist also zu erwarten, daß die Kupfergehalte im Rohblei zunehmen werden und daher die Frage der Verarbeitung von Rohmetall mit 0,5 bis 1 % Kupfer und darüber von Wichtigkeit werden wird.

Nimmt man für Verfahren **2c** ein Rohblei an, welches pro Tonne 20 Pfund Antimon (0,9 %), 10 Pfund Kupfer (0,45 %), 5 Pfund Arsen (0,22 %) und 70 Unzen Silber (0,022 %) enthält, welche neben 5 Pfund (0,22 %) Blei in den Schlamm gehen, so kann man folgende Betriebskosten annehmen.

Tabelle 80.

			Pro Tonne Blei	
			Dollar	Mark
Schwefelsäureverlust, 15 Pfund (6,81 kg)			0,12	0,504
Verlust an Flußsäure			0,08	0,336
Betrieb der elektrolytischen Bäder einschließlich Kraft zu 50 Dollar (210 Mk.)			0,48	2,016
Kraft 140 Kilowatt . .	25,60	107,52		
Löhne	7,50	31,50		
Reparaturen	2,50	10,50		
Neue Anoden	12,20	51,24		
Pro Tag = 100 Tonnen	47,80	200,76		
Sonstige Reparaturen und Zubehör			0,10	0,420
Schmelzen und Raffinieren des Güldisch-Silbers . . .			0,14	0,588
Übrige Löhne			0,18	0,756
Kohle			0,05	0,210
Summa:			1,15	4,830

Ist Wismut zugegen, so kann es aus dem aus der Sulfatlösung ausfallenden Niederschlag und aus dem Güldisch-Silber mit geringen Kosten gewonnen werden.

Nach dem Verfahren **2d** erhält man ähnliche Resultate. Der Schwefelsäureverbrauch ist zwar geringer, dafür aber ist das geröstete Produkt nicht so leicht zu laugen, und benötigt man etwas salpetersaures Natron, um die Oxydation zu beenden.

Bei Annahme des gleichen Rohbleies wie bei **2c** würde das Ferrisulfatverfahren **2e** die nachstehenden Betriebskosten ergeben.

Tabelle 81.

			Pro Tonne Blei	
			Dollar	Mark
Betrieb der Bäder einschließlich Kraft zu 50 Dollar (210 Mk.) pro Jahr. Betrieb der Kupferbäder mit 1,75 Volt, der Antimonbäder mit 2,9 Volt, in beiden Fällen 90 % Stromausbeute angenommen, kostet . .			0,63	2,646
Kraft 175 Kilowatt . .	32,40	136,08		
Löhne	10,00	42,00		
Reparaturen	12,50	52,50		
Neue Anoden	8,00	33,60		
Pro Tag = 100 Tonnen	62,90	264,18		
Verlust an Flußsäure, 1 Pfund à 7,5 Cents (1 kg 69,3 Pfg.)			0,08	0,336
Schwefelsäure, 10 Pfund (4,54 kg)			0,08	0,336
Schmelzen und Raffinieren des Güldisch-Silbers . . .			0,14	0,588
Sonstige Arbeitslöhne			0,24	1,008
Reparaturen und Zubehör			0,10	0,420
Kohle für Schmelzen, Steinrösten, Schmelzen des Antimons			0,03	0,126
Summa:			1,30	5,460
Gutschrift für 30 Pfund (13,6 kg) Kupfer aus dem Stein.			1,05	4,410
Kosten:			0,25	1,050

Ist Wismut zugegen, so wird dies gesondert aus dem geschmolzenen Rückstande von der Steinlaugerei und zum geringen Teile aus dem Güldisch-Silber gewonnen.

Die obigen Zahlen gelten ausschließlich Oberleitung, Muffelproben, Metallverluste und Zinsen der Anlage. Für einen Vergleich sind sie jedenfalls vollständig geeignet.

Im allgemeinen kann man sagen, daß das Ferrisulfatverfahren nicht nur die geringsten Betriebskosten aufweist, sondern auch am reinlichsten, leichtesten und raschesten durchführbar ist. Da der Schlamm nicht getrocknet wird bis zum letzten Verschmelzen auf Güldisch-Silber, so fehlen auch eine Reihe von Verlustquellen für das Edelmetall. Der ganze bezügliche Wert wird gewonnen, und ist das Ausbringen unter Umständen noch höher als die Muffelprobe angibt.

VII. Kapitel.

Anlage einer Raffinerie, Betrieb und Raffinierkosten.

Die meisten, wenn nicht alle großen elektrolytischen Kupferraffinerien sind in einem einzigen Niveau angeordnet, mit Industriegeleisen zwischen den einzelnen Abteilungen. Die Lokomotiven für die Beförderung des Materials sind in der Regel elektrisch angetrieben. Die gleiche Anordnung kann man ohne weiteres auch bei elektrolytischen Bleiraffinerien anwenden. Es können allerdings in der Gießerei für die Anoden die Formen etwas unter dem allgemeinen Niveau liegen. Wenn man aber die Kathoden aufschichtet, um sie direkt an die elektrischen Krane für die Bäderbeschickung abzugeben, so können sie leicht auf die erforderliche geringe Höhe gehoben werden.

Man kann also bezüglich der Niveaufrage annehmen, daß der Bäderraum das Material in gleicher Höhe empfängt und abgibt.

Die Schmelzanlage sollte so gelegen und angeordnet sein, daß man Rohblei und Raffinad in möglichst einfacher Weise von und zu den Industriegeleisen bringen kann. Um die gegossenen Anoden und das Rohblei möglichst im Niveau des Bäderhauses und des Verladegleises abgeben zu können, ist es vorzuziehen, die Schmelzöfen etwas höher zu stellen, so daß das Metall durch eigenes Gefälle zu den Formen rinnen kann. Verwendet man eine Rösingsche Dampfpumpe, so können die Schmelzkessel natürlich auch im gleichen Niveau stehen; letztere Anordnung wurde in Trail versucht, doch glaubt der Verfasser nicht, daß vollständig zufriedenstellende Resultate erzielt wurden [1]).

Die Rohbleibarren und der Anodenabfall, sowie die Elektrokathoden wurden bisher nur in einfachen Kesseln niedergeschmolzen. Die aus der Raffinerie kommenden Kathoden sind feucht und müssen getrocknet werden, ehe sie mit dem geschmolzenen Blei in Berührung

---

1) Siehe übrigens die Beschreibung von Bleipumpen im Anhange I.

kommen. Gewöhnlich schichtet man die Kathoden über dem Schmelzkessel hoch auf und schmilzt sie langsam nieder. Über dem Schmelzkessel ist ein Hut mit Abzugrohr anzubringen, um die Dämpfe abzuleiten. Wenn das Blei vollständig geschmolzen ist, so schwimmen etwa 4 % Gekrätz darauf, welche in recht zeitraubender und mühseliger Arbeit von Hand abgeschäumt werden. Ein Howardscher Schaumlöffel, wie er beim Parkes-Verfahren zum Sammeln des Gekrätzes verwendet wird, wäre eine recht wünschenswerte Ergänzung. Tafel 4 zeigt einen Teil der Schmelzanlage in Trail aus den Jahren 1903 bis 1904.

Gewöhnlich ist das abfallende Gekrätz unreiner als das Blei und reicher an Silber. Tabelle 82 zeigt einige vergleichende Analysen von Blei und Gekrätz von derselben Schmelze. Die Angaben stammen aus der Anlage in Trail.

Tabelle 82.

	Fe	*Cu*	*As*	*Sb*	*Zn*	*Ag* pro Tonne	
	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Unzen	Gramm
Blei	0,0010	0,0003	0,0002	0,0010	keines	—	—
Gekrätz	0,0016	0,0005	0,0003	0,0016	"	—	—
Blei	0,0008	0,0009	0,0001	0,0009	"	0,24	7,464
Gekrätz	0,0011	0,0010	0,0008	0,0107	"	—	—

Der Verfasser ist der Ansicht, daß die derzeitige Methode zum Schmelzen der Kathoden noch wesentlicher Verbesserung fähig wäre. Man könnte insbesondere an Löhnen sparen und darauf hinarbeiten, gar kein oder nur wenig Gekrätz zu bekommen. Das Aufschichten der Kathoden über dem Schmelzkessel und das rechtzeitige Einsetzen nach Maßgabe, wie die Charge niederschmilzt, erfordert ebenso wie die Manipulation des Gekrätzes noch ziemlich viel Arbeit. Es wäre anzustreben, daß man mit den aus den Werkskarren gestürzten feuchten Kathoden keine weiteren Manipulationen vorzunehmen hätte, bis sie eingeschmolzen sind. Man könnte dies in der Weise erreichen, daß man die Kathoden durch die Decke eines als Vorwärmer benutzten Flammofens, und zwar auf eine Ofensohle stürzt, die gerade etwas über den Schmelzkesseln für das raffinierte Blei liegt. Der Boden des Flammofens könnte aus Gußeisen oder Stahl bestehen, damit er dem Aufpralle des Bleies widerstehen kann.

Es würde dann nur eine sehr geringe Wärmemenge genügen, um das Blei auf diesem Wege zu schmelzen. Hält man noch auf eine reduzierende Zusammensetzung der Ofengase, so würde man

nur wenig oder kein Gekrätz durch Oxydation der Kathoden bekommen. Man kann mit Rücksicht darauf, daß der Ofen nur bei dem Schmelzpunkte des Bleies arbeitet, wohl eine Wärmeausnutzung von 50 % annehmen. Es wären dann zum Schmelzen von einer Tonne Blei theoretisch nur 8 Pfund (rund 4 kg) Kohle erforderlich. Die Abwärme von den Rohblei- und Elektrobleischmelzkesseln könnte in dem Flammofen leicht nutzbringend verwertet werden.

Eine ähnliche Operation ist das Verflüssigen des Rohbleies im Flammofen, um es für das Parkes-Verfahren vorzubereiten. Man benötigt da für einen 35 Tonnen-Ofen 24 Pfund (etwa 11 kg) Kohle pro Tonne geschmolzenen Bleies[1]). Man könnte zwar den Einwand erheben, daß das erhaltene Blei um weniges unreiner sein wird, und trifft dieser Einwurf jedenfalls auch zu. Elektrolytisch raffiniertes Blei enthält in der Regel von 0,1 bis 0,5 Unzen (3,1 bis 15,5 g) Silber pro Tonne. Dieser Silbergehalt ist im industriellen Betriebe lediglich auf Schlammteile zurückzuführen, die nicht vollständig von der Kathodenoberfläche abzuwaschen sind. Wenn man einen Satz Kathoden aus dem Bade hebt, so wird durch das Aufrühren der Lauge und durch unvermeidliches Anstreifen an den Anoden von diesen etwas Schlamm gelockert und zum Teil auf die Kathoden übertragen. Wenn diese nun in trübem Waschwasser gespült werden, was jedenfalls öfter vorkommt, so werden diese Schlammreste auf der ganzen Oberfläche der Kathoden verteilt. Bei dem gewöhnlich geübten Schmelzen geht nun ein Teil dieses Schlammes in das Gekrätz. Bezügliche Daten aus dem Betriebe der United States Metals Refining Co. enthält die nachstehende Tabelle.

Tabelle 83.

	Pro Tonne Silber	
	Unzen	Gramm
Blei	0,25	7,8
Gekrätz, Korngröße über 20 Maschen	1,836	57,1
" " " 40 "	1,776	55,2
" " " 60 "	1,75	54,4
" " unter 60 "	3,66	113,8

Nimmt man an, daß 4 % Gekrätz reduziert werden und ins Blei gehen, so müßte dieses etwa 0,35 Unzen (10,9 g) Silber pro Tonne anstatt 0,25 Unzen (7,8 g) unter der Voraussetzung enthalten, daß aller anhängende Schlamm vom Blei aufgenommen worden ist.

1) Collins, The Metallurgy of Lead, Seite 288.

Dies ist jedoch nicht wahrscheinlich, da jedenfalls ein Teil des Schlammes im Ofen als Gekrätz zurückbleiben wird. Der Unterschied an dem Gehalte an anderen Verunreinigungen im Blei ist jedenfalls zu gering, um in Berücksichtigung gezogen zu werden.

Bei einem kombinierten Schmelz- und Raffinierwerke wird man die Anoden direkt vom Schachtofen gießen.

In Raffinerien gießt man die Anoden in offenen Formen, welche im Halbkreise vor dem Ofen aufgestellt sind und welchen man das geschmolzene Rohblei durch gewöhnliche Gerinne zuführt. Siehe auch Tafel 5, welche die vor einigen Jahren in Trail benutzte Schmelzanlage wiedergibt.

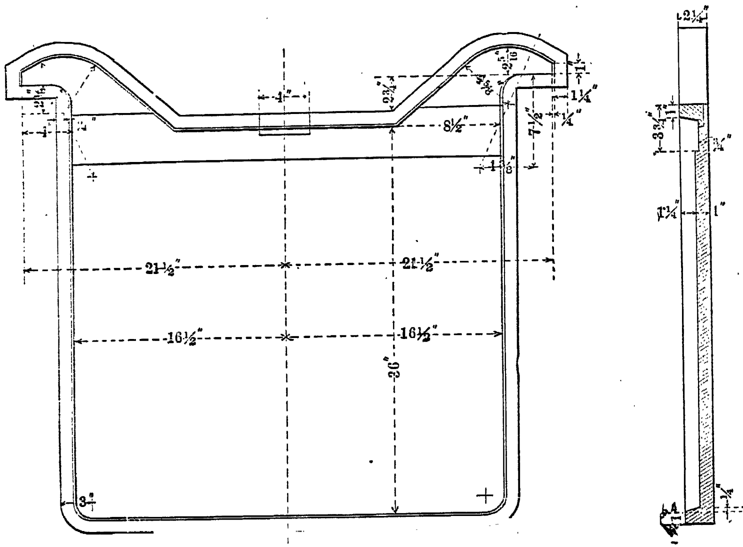


Fig. 29.

Die Benutzung von drehbaren Plattformen, auf welche man die Formen setzt und die bei elektrolytischen Kupferraffinerien vielfach im Gebrauche stehen, wurden auch für unsere Zwecke in Vorschlag gebracht. Es ist jedoch zweifelhaft, ob dadurch in den Gießkosten Ersparnisse zu erzielen wären. Es ist ganz gut möglich, daß die Anwendung rotierender Gießformen für die Kupferanoden eine Notwendigkeit war. Das Kupfer kann man nicht durch ein langes Gerinne einem ganzen Halbkreis von Formen zuführen. Außerdem verlangt das Kupfer eine so starke Abkühlung, daß man die gegossenen Anoden unter Wasser setzen muß. Damit ist aber noch nicht bewiesen, daß derartige maschinelle Gießvorrichtungen auch für die Herstellung von Bleianoden zu empfehlen sind.

In Fig. 29 ist eine Gußform für Anoden dargestellt. Die Zeichnung bedarf aber noch einiger Erläuterungen. An der Unterseite der Anodenaufhänger ist keine Abschrägung der Form vorgesehen. Die Seiten der Anhänger sollen nicht zu steil sein, da die Anode beim Abkühlen sich zusammenzieht und die Ohren sonst so gegen die Form preßt, daß die Anode in der Form sich verkeilt und schwer heraus zu bekommen ist. Die Unterseite der Ohren muß natürlich möglichst horizontal sein, damit die Anoden in den Bädern senkrecht hängen. Im übrigen kann man die Ränder ziemlich abschrägen, damit man die Anoden leicht aus der Form herausheben kann.

Ein Verkeilen an den flachen Unterkanten der Ohren ist nicht zu befürchten, da sich die Anode noch nach dem Erstarren etwas zusammenzieht. Von Zeit zu Zeit muß man die Formen mit etwas Lehmwasser bespritzen. Dieses trocknet auf den heißen Eisenformen rasch ein und hinterläßt einen Überzug, der das Anhaften an der Form verhindert. Zwischen den beiden Ohren am oberen Rande der Form ist ein Stück lose eingesetzt. Zieht man dieses heraus, so wird genügend Platz frei, um eine Stange zum Lüften der Anode einzusetzen. Man kann dann mit Haken die Anode an den Ohren hochheben. Ein Mann genügt, um die Anoden mit einem leichten Krane zu heben und sie aufzustapeln.

Die in der angeführten Weise gegossenen Anoden zeigen immer gewisse Unregelmäßigkeiten, sowohl in der Form als im Gewicht. Dies ist natürlich nicht anders zu erwarten, da der Arbeiter bezüglich der in die Form einfließenden Metallmenge nur nach dem Augenmaße gießt. Haben die Form und das einlaufende Blei gelegentlich ziemlich verschiedene Temperaturen, so ist es nicht möglich, in den Ohren und in den übrigen Teilen der Platte ganz gleichmäßig zu gießen. Selbst wenn die Form genau horizontal liegt, fällt eine Anode an dem einen Ende dicker aus, als an dem anderen, da das Blei ungleichmäßig fließt und erstarrt. Hängt man solche Anoden von verschiedener Wandstärke in die Bäder ein, so sind die dünnsten Platten schon ganz aufgezehrt, wenn die dickeren noch ziemlich viel Metall enthalten. Es wird dadurch der wieder einzuschmelzende Prozentsatz an Anodenabfall vermehrt. Man gießt daher meistens an dem oberen Rande der Anode eine Versteifungsrippe von 1/4 Zoll (etwa 6 mm) Höhe und 2 Zoll (50 mm) Breite, um dadurch ein Zusammenfallen der Anoden in das Bad hinein zu verhindern, sobald diese nahezu vollständig aufgebraucht sind. Es bleibt da natürlich immer noch ein Teil der Versteifungsrippe

zurück, selbst wenn der ganze untere Teil der Anode in Lösung gegangen ist.

Um in den Bädern mit möglichst hohem Nutzeffekte und ohne sonstige Störungen zu arbeiten, sollten die Anoden alle gleich schwer und oben etwas dicker als unten sein. Aus diesen Gründen ist vielfach die Verwendung geschlossener Gußformen erwogen worden.

In den geschlossenen Anodenformen sollte man die Anoden mit dem unteren Rande nach oben gießen, da sonst das Gekrätz aufsteigt und in die Aufhänger kommt. Diese werden dadurch geschwächt, und außerdem kommt dadurch ein verhältnismäßig größerer Anteil von Verunreinigungen, als der Zusammensetzung des Bleies entspricht, in den Schmelzkessel zurück. Bei Anwendung geschlossener Formen war das Ausbringen in den Bädern in Trail 95 % gegenüber 90 % bei offenen Formen[1]). R. Truswell in Trail B. C. hat in den Vereinigten Staaten[2]), Kanada und England sich seine Anodenformen durch Patente schützen lassen. Die von Herrn Truswell zur Verfügung gestellten Tafeln 4 u. 6 zeigen die Ansicht solcher Gußformen.

Aus einer Veröffentlichung von Truswell[3]) ist die nachstehende Beschreibung entnommen:

„Die Figuren zeigen eine neue Form zum Gießen von Anoden. Sie hat den Vorteil, daß die Platten während des Gießens vollständig eingeschlossen sind, so daß sie gleichmäßig dick ausfallen und sich nicht verziehen oder werfen. Damit man unreine oder poröse Stellen möglichst vermeidet, werden die Platten umgekehrt und unter einer Schicht geschmolzenen Metalles gegossen. Das Gekrätz steigt also gegen den Einguß auf, und da dieser gegen das untere Ende der Platte liegt, so sind unreine Stellen von geringerem Einfluß, als wenn man in der umgekehrten Richtung gießt.

Die Fig. 30 u. 31 zeigen die Form der Platten, an welche die Konstruktion dieser Gußform angepaßt wurde. Fig. 32 ist eine Vorderansicht der zum Gießen vorbereiteten Form. Fig. 33 ist ein Schnitt nach *A*—*A* der Fig. 32. Fig. 34 ist eine Ansicht der umgedrehten Form nach dem Guß und mit offenem Verschluß, so daß die gegossene Platte ausgehoben werden kann. Fig. 35 ist ein detaillierter Schnitt durch die Gleitfläche und die Schraubenmutter

1) Mitteilung von Herrn W. H. Aldridge.
2) Amerik. Pat. 823977 vom 19. Juni 1906.
3) Engineering and Mining Journ. 5. Mai 1906.

für das Öffnen der Form. Fig. 36 zeigt im Detail den Schnitt durch ein geändertes Paßstück zwischen dem Kopfe und der Fläche der Form, und durch welches die Teile, welche den Kopf der Form bilden, in umgedrehter Lage festgehalten werden. *2* bezeichnet in Fig. 30 u. 31 die eigentliche Anodenplatte. Bei der in Fig. 30 dargestellten Form sind an den Seiten oben Nasen *3* angesetzt, mit

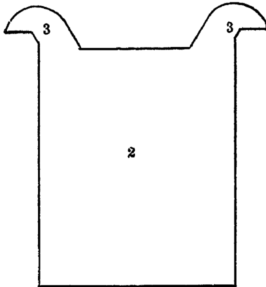


Fig. 30.

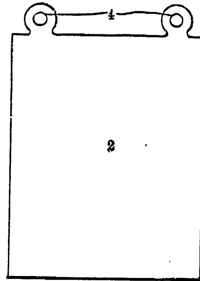


Fig. 31.

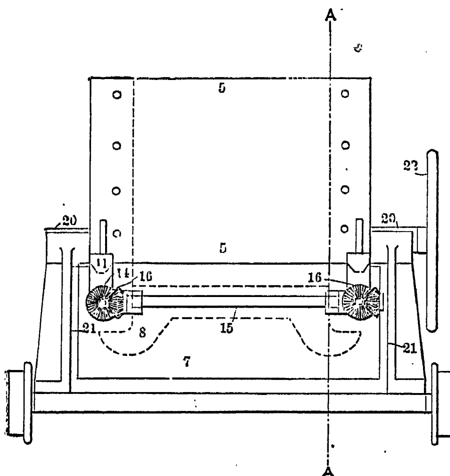


Fig. 32.

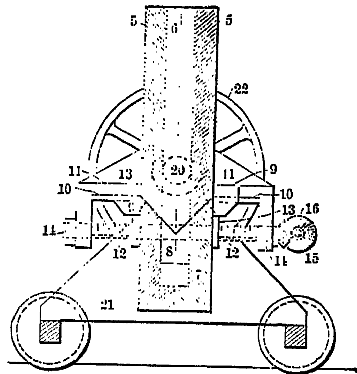


Fig. 33.

welchen die Platte auf dem Rande des Bades aufruht. Die Form in Fig. 31 hat Ösen *4* zum Aufhängen, welche entweder nachträglich in die Platte eingesetzt und eingeschmolzen oder gleich mit der Platte gegossen werden.

Der Hauptteil der Form besteht aus den zwei vertieften Hälften *5*, welche durch eine beliebige Befestigung aneinander gedrückt werden und dann den Raum *6* bilden, welcher dem unteren, gleichförmigen Teile der Anode entspricht. Diese Vertiefungen in den beiden Hälften reichen bis zum Ende der Gußform. Das Gießen

erfolgt also von jenem Teile der Anode aus, welcher, wenn die Platte im Bade hängt, nach unten liegt.

Der Kopf der Platte einschließlich der vorspringenden Nasen *3* oder der Ösen *4* wird durch die beiden Teile *7* der Form gebildet, welche ebenfalls die der gewünschten Form entsprechenden Aussparungen *8* enthalten und die Platte ganz einschließen. Diese Teile *7* sind auf einem Gleitschlitten aus der Mitte der Form in genügendem Abstande verschiebbar, um die vorstehenden und mitgegossenen Teile der Platte nach dem Guß frei zu bekommen. Die aneinander stoßenden Teile der Gußform sind bei *8* abgeschrägt, sodaß sie einen guten gegenseitigen Abschluß geben.

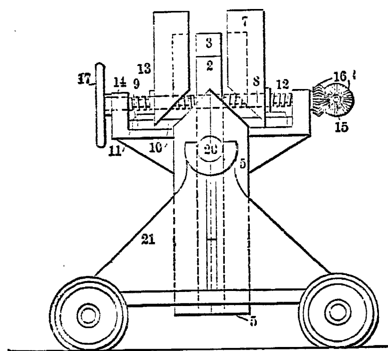


Fig. 34.

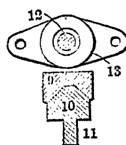


Fig. 35.

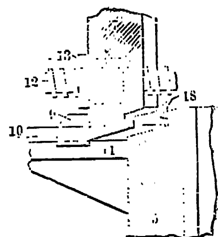


Fig. 36.

Die beiden Keilstücke *7* sind auf jeder Seite mit vorspringenden Teilen *9* versehen, mit welchen sie auf den von Konsolen *11* getragenen Gleitflächen *10* schleifen. Sie werden dadurch und mittels der Schrauben *12* mit Links- und Rechtsgewinde den Teilen *5* der Gußform genähert oder von diesen entfernt. Dem gleichen Zwecke entsprechen die an *7* angeschraubten, mit Nuten versehenen Stücke *13*. Die Schrauben *12* sind in den Lagern *14* eingesetzt, welche auf die äußeren Enden der Konsolen *11* aufgesetzt sind. Sie werden durch das Handrad *17* gedreht. Um die Schrauben an beiden Seiten der Form gleichzeitig zu betreiben, ist die Welle *15* mit Kegelzahnradantrieb vorgesehen. Die Form ist in dem fahrbaren Rahmen *21* mittels der Zapfen *20* gelagert und kann durch das Handrad *22* in die umgekehrte Lage gebracht werden.

Beim Betriebe werden die Teile *7* dicht aneinander geschraubt und die Form gedreht, so daß das offene Ende nach oben kommt, entsprechend den Fig. 32 u. 33. Hierauf wird gegossen und, wenn das Metall sich gesetzt hat, die Form wieder gedreht. Die Teile *7* werden entsprechend Fig. 34 zurückgeschraubt und die gegossenen

Platten herausgehoben. Eine ganz geringe Neigung in der Dicke und Breite der Platte gegen den Einguß zu ist von Vorteil, um das Herausheben zu erleichtern. Es ist auch von Vorteil, die Kopfstücke *7* im geschlossenen Zustande zu stützen, damit sie ihr eigenes Gewicht und das des geschmolzenen Metalles aushalten. Zu diesem Zwecke kann man die in Fig. 36 dargestellte Abänderung verwenden. Die aneinander stoßenden Flächen der Formteile *5* und *7* sind mit den Nuten *18* versehen, um ein gegenseitiges Abheben der beiden Teile der Form zu verhindern.

Man kann diese Formen auch mit Wasserkühlung versehen und sie in beliebiger Anzahl auf einem gemeinsamen Gießwagen montieren, so daß sie alle durch einen Hebel gleichzeitig geöffnet werden können."

Bezüglich der Formen für das raffinierte Blei ist nichts Besonderes zu bemerken, und kann man sich der von Fachleuten wiederholt beschriebenen Einrichtungen für das Gießen von Blei bedienen.

Das Probenehmen an den zur Raffination gelangenden Rohbleibarren erfolgt in der sonst üblichen Weise. Man legt fünf Barren in eine Reihe und entnimmt in einer Diagonale von jedem Barren eine Bohrprobe. Dann legt man die Barren um, mit der Unterseite nach oben, und nimmt wieder von jedem, aber jetzt in der anderen Diagonale, je eine Bohrprobe[1]). Bei der Probenahme an den Anoden erhielt man nicht die gleichen Resultate wie von den Rohbleibarren, aus welchen die Anoden gegossen wurden. Noch niedrigere Resultate erhält man von Schöpfproben aus dem Gerinne für das geschmolzene Blei. Der Verfasser meint, daß man die Proben am besten durch Anbohren der Anodenplatten an wenigen Stellen nimmt, da das Blei in den Anodenformen insbesondere an

Tabelle 84.

Probe Nr.	Rohbarrenprobe		Schöpfprobe Anode		Bohrprobe Anode oben		Bohrprobe Anode unten		Durchschnitt Anode	
	Au	*Ag*	*Au*	*Ag*	*Au*	*Ag*	*Au*	*Ag*	*Au*	*Ag*
	Unzen pro Tonne									
1	2,79	322,2	2,88	328,6	2,72	316,0	2,84	324,7	2,78	320,7
2	2,91	331,1	2,92	333,6	2,90	329,6	2,99	331,6	2,94	330,6
	Gramm pro Tonne									
1	86,8	10 020	89,6	10 219	84,6	9 827	88,3	10 098	86,5	9 974
2	90,5	10 297	90,8	10 375	90,2	10 251	93,0	10 313	91,4	10 282

1) Hofmann, Metallurgy of Lead 1899, S. 351.

den Kanten und Ecken ziemlich rasch erstarrt, so daß man eine Platte von verhältnismäßig gleichmäßiger und geringer Dicke an beiden Seiten einige Male anzubohren hat. Entsprechende Versuche vom Juli 1902 aus der Anlage in Trail sind in vorstehender Tabelle 84 wiedergegeben.

Die Größe der Bäder hängt von der Leistungsfähigkeit der Anlage ab. Für mittlere bis große Anlagen wird man mit 3500 bis 6000 Amp. pro Bad arbeiten. Hohe Stromstärken pro Zelle sind vorzuziehen. Je größer man die Bäder machen kann, desto geringer sind die Kosten pro Tonne Erzeugnis, sowohl für die Herstellung als die Überwachung der Bäder. Der Elektrodenabstand wird in der Regel von Elektrodenmitte zu Mitte gemessen und schwankt von $4^{5}/_{8}$ bis $4^{15}/_{100}$ Zoll (115 bis 105 mm).

Tabelle 85.

Anlage	Elektrodenabstand	
	Zoll	mm
Trail B. C.	4,375	111
Grasselli, Ind.	4,625	115
New-Castle-on-Tyne	4,15	105

Der Anodenabstand ist um etwa 3 bis 4 Zoll (76 bis 100 mm) geringer als deren Abstand von den Bäderwänden. Die Anodenbreite beträgt gewöhnlich etwa 2 Fuß (0,60 m), doch kann man auch auf 2 Fuß 6 Zoll (0,75 m) oder gar 3 Fuß (0,90 m) gehen, wodurch dann natürlich die Bäder kürzer werden und man mit einer geringeren Anzahl von Anoden zu manipulieren hat.

Tabelle 86.

Anlage	Anodenbreite		Bäderbreite	
	Zoll	cm	Zoll	cm
Trail B. C.	26	66	30	76
Grasselli, Ind.	24	61	30	76
New-Castle-on-Tyne	33	84	37	94

Die Höhe der Anoden, bezw. der in den Elektrolyten eintauchende Teil beträgt 2 Fuß 10 Zoll (86 cm) bis 3 Fuß (90 cm).

Tabelle 87.

Anlage	Anodentiefe	
	Zoll	cm
Trail B. C.	34,5	88
Grasselli, Ind.	36	91
New-Castle-on-Tyne	34	86

Nimmt man als größte pro Bad heute angewendete Stromstärke 6000 Amp. und folgende normalen Verhältnisse an:

Anodenbreite: 33 Zoll = 84 cm,

Anodenhöhe: 36 Zoll = 91 cm,

Stromdichte: 17,5 Amp/Quadratfuß = 195 Amp/qm,

Abstand von Anodenmitte zu Anodenmitte: 4,5 Zoll = 114 mm, dann erhält man pro Bad die nachfolgenden Innenmaße: Länge 8 Fuß (2,44 m), Tiefe 3 Fuß 9 Zoll (1,14 m), Breite 3 Fuß 1 Zoll (0,94 m).

Bisher hat man ausschließlich Holzbäder verwendet. Helle Fichte ist gut verwendbar. In Trail wurde auch Zedernholz versucht, aber als etwas zu weich befunden. In jüngster Zeit hat man mit Kiefernholz gute Resultate erzielt.

Nach Ansicht des Verfassers besteht das Bad der Zukunft aus verstärktem Beton, den man durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel mit diesem tränkt[1]). Solche Bäder sind billiger als Holzbäder und vollständig säurefest. Im Laboratorium des Verfassers wurde ein kleines Gefäß dieser Art mit Salzsäure gefüllt und zeigte nach mehreren Monaten noch gar keine Veränderung. Man bemerkt gar keinen Einfluß der Säure auf die Badmasse. Einzelne Bäder von normaler Größe sind derzeit in Erprobung und geben bezüglich des chemischen Angriffes gute Resultate, wenn auch in den Ecken einige Sprünge auftreten.

Die Herstellung von Betonbehältern beliebiger Größe und Form, mit oder ohne Verstärkung, erfordert hier wohl keine besondere Beschreibung. Eine Veröffentlichung von D. H. Browne[2]) enthält eine gute Beschreibung der Herstellung elektrolytischer Bäder. Nachstehend seien die wichtigsten Angaben daraus wiedergegeben:

„Das erste Erfordernis ist ein guter, langsam bindender Zement. Da bei der Herstellung großer Gefäße das Aufbauen der Wände auf die erforderliche Höhe 10 bis 12 Stunden und sogar länger dauert, so muß der Zement langsam binden. Da man während der ganzen Zeit stampfen muß, so würde der Boden, wenn er schon fertig gebunden hätte, ehe die Seitenwände vollendet sind, durch die Vibrationen beim Stampfen verletzt werden. Der Zement muß also längere Zeit zum Abbinden erfordern als zum Fertigstellen der Behälter notwendig ist. Billiger Zement ist absolut unverwendbar. Der sogen. ‚Saylor-Zement' gibt ganz zuverlässige Resultate,

---

1) Patente angemeldet.

2) Electrochemical and Metallurgical Industry **1**, 273.

doch kann man jede beliebige Sorte verwenden, welche der sogen. ‚Klümpchen-Probe‘ (‚pat test‘) entspricht.

Diese Probe wird in der Weise ausgeführt, daß man eine Handvoll Zement mit Wasser zu einem steifen Teig vermischt und diesen auf einer Glasplatte zu einem Kuchen von etwa $^1/_2$ Zoll (12,7 mm) Höhe und 3 bis 4 Zoll (76 bis 100 mm) Durchmesser verarbeitet. Die Oberfläche wird gut glattgestrichen und ebenso die Seiten, so daß scharfe Ränder entstehen. Diesen Teig läßt man einige Stunden stehen, bedeckt ihn dann mit einem feuchten Tuche und setzt ihn über Nacht an einen kühlen Ort beiseite. Wenn der Zement langsam bindet, so zeigen sich keine Sprünge, weder an der Oberfläche noch an den Kanten.

Für die besten Betonsorten soll man zerkleinerten Granit nehmen; dieser hat einen körnigen und rauhen Bruch, an den sich der Sand und der Zement besser anschließen als bei anderen Gesteinsarten. Man muß stets die beste verfügbare Gesteinsart verwenden, denn im fertigen Beton ist das verwendete Gestein der schwächste Teil. Man ersieht dies am Bruche von gutem Beton, bei welchem dieser quer durch die Steinteile und nicht um diese geht. Hat man keinen Granit zur Verfügung, so kann man auch Trappfels oder blauen Diorit verwenden. Die Größe der Steinteile hängt von der Dicke der Betonwände ab. Als gute Norm kann man annehmen, daß die Steinstücke nicht größer als ein Viertel der Wandstärke sein sollen. Für gewöhnliche Behälter entspricht ein Material, welches durch ein $1^1/_2$-zölliges Sieb hindurchgeht und durch ein $^1/_2$-zölliges Sieb von den kleineren Teilen befreit ist. Letztere soll man nicht verwenden, da sie das richtige Ausfüllen der Hohlräume mit Zement und Sand stören.

Die Festigkeit des Betons hängt in erster Linie von der Sorgfalt ab, mit welcher diese Hohlräume ausgefüllt werden. Um das Gesamtvolumen an Hohlräumen zu bestimmen, nimmt man einen Kübel voll des zerkleinerten Gesteines, berechnet das Volumen und bestimmt das Gewicht. Nun füllt man den Kübel mit Wasser auf und wägt wieder. Man kann auf diese Weise das Volumen des Wassers bestimmen und durch eine einfache Proportion das Verhältnis an Hohlräumen zu den Gesteinteilen feststellen. Diese Hohlräume sind beim Herstellen des Betons mit Sand zu füllen, dessen Hohlräume wieder von dem Zement ausgefüllt werden müssen[1]). Die

1) Diese Art der Probenahme wird jetzt nicht mehr als ganz richtig angesehen.

Hohlräume im Zement werden durch das absorbierte Wasser ausgefüllt. Es folgt daraus für starken Beton für gewöhnliche Verwendungszwecke die allgemeine Formel: 4 Teile Kies, 2 Teile Sand und 1 Teil Zement. Für weniger sorgfältige Arbeit kann man auch ein wenig mehr Kies nehmen.

Zum Mischen des Zements benötigt man eine undurchlässige Mörtelmaschine oder einen wasserdichten Fußboden und ein entsprechendes Maßgefäß. Der Kies soll gründlich gewaschen und der Sand von Ton und gröberen Teilen abgesiebt sein. Man mischt auf dem trockenen Boden 1 Teil Zement mit 2 Teilen Sand, breitet die Mischung flach aus und fügt nun 4 Teile Kies zu, worauf man das Ganze gut durchschaufelt. Man setzt nun Wasser in genügender Menge zu, so daß jeder Teil feucht ist, ohne daß die Masse schlammig erscheint. Man schaufelt jetzt wieder durch, worauf die Mischung zum Einstampfen bereit ist.

Die Stampfform kann von jeder beliebigen Gestalt sein. Sie wird auf einen festen Boden aufgesetzt, und legt man ein Blatt Dachpappe dazwischen, damit der Beton nicht an dem Fußboden festhaftet. Die in der Originalveröffentlichung enthaltene Skizze zeigt die Stampfform für ein Galvanoplattierbad. Die Wände für den Außenrahmen werden im rechten Winkel aufgestellt und durch Streben versteift, damit sie beim Stampfen sich nicht ausbauchen. Nun schaufelt man den Beton immer in Lagen von einigen Zoll ein und stampft so lange, bis sich Wasser an der Oberfläche zeigt. Für ein Bad von der gezeichneten Größe sind drei Mann für das Stampfen und zwei Mann für das Mischen und Zutragen des Betons erforderlich. Als Werkzeug dienen eiserne Stampfer von etwa 2 Zoll (50 mm) Stärke und 3 bis 4 Zoll im Quadrat (75 bis 100 mm) Oberfläche. Diese sind an ihrem Ende mit einer Schleife zum Einsetzen einer hölzernen Handhabe versehen. Ein solches Werkzeug gibt bei kurzen, starken Schlägen bessere Resultate als ein leichterer Stampfer mit seinem federnden Schlage. Der Zweck des Stampfens besteht ja nur darin, die Luft zwischen den einzelnen Teilen auszutreiben und die Hohlräume vollständig auszufüllen.

Sobald der Boden in der gewünschten Stärke aufgestampft ist, setzt man den Innenrahmen auf und versteift diesen durch Querstücke gegen das Ausbauchen nach innen. Es werden nun die Seiten in dünnen Lagen aufgestampft, und ist dabei die Bildung von Schichten möglichst zu vermeiden. Es ist daher von größter Wichtigkeit, daß während des Stampfens keine Stillstände eintreten. Fällt in die Zeit des Stampfens ein Schichtwechsel oder eine Arbeits-

pause, so soll man die Arbeiter nur einzeln abtreten lassen und ersetzen, damit bis zur Fertigstellung des Behälters kein Stillstand eintritt.

Den oberen Rand stellt man fertig, indem man den Zement bis auf etwa 1/4 Zoll (6 mm) von der Oberkante der Form einstampft und den Rest mit gleichen Teilen Sand und Zement ausfüllt und glattstreicht. Öffnungen oder Löcher in den Badwänden stellt man in der Weise her, daß man Holzblöcke von der gewünschten Form und Größe einsetzt. Sobald der Behälter gut abgebunden hat, werden die Holzteile entweder ausgebrochen oder ausgebohrt.

Im allgemeinen soll man drei oder vier Tage verstreichen lassen, bevor man die Formbretter abnimmt. Der Innenrahmen wird entfernt durch Abschrauben der Winkeleisen, worauf die Bretter von selbst nach innen zusammenfallen. Die Außenbretter fallen zur Seite, wenn man die Streben entfernt. Falls erforderlich, kann man die innere Oberfläche noch mit einer Schicht von Sand und Zement auskleiden. Verwendet man gehobelte Bretter für die Formen, so erhält man jedoch genügend glatte Oberflächen.

Der Beton widersteht starken Säuren nicht, während Ätzalkalien und Chlor ohne alle Einwirkungen auf ihn sind. Ein Überzug von Paraffin oder Teer erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Plötzlichen Temperaturänderungen wolle man den Beton nicht aussetzen. Erhitzt man ihn nur langsam, so widersteht er dem Feuer. Man kann Betonbehälter so wie Steinblöcke heben und befördern und muß nur darauf achten, daß man nicht mit den Werkzeugen gegen die scharfen Kanten stößt.

Ein Betonreservoir mit 6 Zoll (152 mm) Bodendicke und 4 Zoll (100 mm) Wandstärke enthält 24 Kubikfuß (0,68 cbm) Beton und kann mit fünf Arbeitern in einem Tage begonnen und fertiggestellt werden. Die Kosten vermindern sich, wenn mehrere Bäder gleichzeitig fertiggestellt werden und man für bequemen Zutransport des Betons sorgt. Baut man gleichzeitig vier Reservoire von der angegebenen Größe pro Tag, so kommt man für ein Bad auf die nachstehenden Herstellungskosten.

Tabelle 88.

	Dollar	Mark
Zimmermanns- und Schmiedearbeiten für die Stampfform	1,75	7,35
Löhne für die Betonarbeiter, 30 Stunden	5,20	21,84
3,5 Kubikfuß (0,1 cbm) Zement	2,10	8,82
7 Kubikfuß (0,2 cbm) Sand	0,25	1,05
14 Kubikfuß (0,4 cbm) Kies	3,00	12,60
Summa:	12,30	51,66

Rechnet man das Fertigstellen der Behälter, das Wegnehmen der Formbretter, das Einzementieren von Schlauchansätzen hinzu, so kann man mit 15 Dollar (63 Mk.) die Kosten für die Herstellung eines Behälters von der beschriebenen Größe decken. Die Dimensionen sind dann rund 3 Fuß (91 cm) Breite, 9 Fuß (273 cm) Länge und 2 Fuß (61 cm) Tiefe. Es gibt keine Konstruktion aus Blei, Schiefer oder Holz, welche bei gleicher Erfüllung der gestellten Anforderungen für diesen Betrag hergestellt werden könnte."

Um den Behälter säurefest zu machen, läßt man ihn feucht mehrere Wochen stehen, bis er gut abgebunden hat, und läßt ihn dann gut trocken werden. Man taucht ihn dann in einen Eisenkessel, der mit geschmolzenem Schwefel gefüllt ist. Der Schmelzpunkt des Schwefels soll nicht wesentlich überschritten werden.

Man erhitzt dann das Gefäß mit dem Schwefel bis gegen 150 ° C., jedoch ohne den Verdickungspunkt für den Schwefel zu erreichen. Dies erfordert einige Stunden bis etwa einen halben Tag, während welcher Zeit regelmäßig mit dem Ansteigen der Temperatur Dampf entweicht, der alle im Beton enthaltenen Gase mitreißt. Man läßt dann den Schwefel langsam durch 6 bis 12 weitere Stunden abkühlen, wobei er in sämtliche Fugen und Hohlräume des Betons eindringt. Wahrscheinlich hilft dabei auch der Luftdruck mit, sowie das bei der Wiederabsorption und Kontraktion des Dampfes im Beton entstehende Vakuum.

Der Behälter wird dann aus dem Schwefelbade herausgehoben, auf etwa 80 bis 90 ° C. abgekühlt, nochmals eingetaucht und rasch herausgehoben. Dadurch erhält man einen glatten, dünnen Schwefelüberzug auf dem Behälter, welcher noch alle Sprünge und Risse gut ausfüllt und weder springt noch abblättert. Gibt man dann noch einen Asphaltanstrich, so setzt sich dieser zwischen die einzelnen Schwefelkristalle und haftet recht gut. Tatsächlich saugt die fertige Badoberfläche einen Asphaltanstrich oder einen solchen von geschmolzenem Paraffin usw. gut auf.

Hölzerne Badbehälter wurden entweder mit freiliegenden oder durch das Holz geführten Zugstangen ausgeführt. Die Fig. 37 u. 38 zeigen diese zwei verschiedenen Arten von Bäderkonstruktionen. Führt man die Zugstangen durch die Bohlen hindurch, so zeigen sie hier und da recht starke Korrosionen, besonders an den Stellen des Überganges von einer Bohle zur anderen. Eisen wird im allgemeinen von den Elektrolyten für Bleiraffination nicht besonders angegriffen, wenn nicht Nebenschlüsse vorliegen. Da aber zwischen den einzelnen Teilen des Bades immer eine kleine Spannungs-

differenz vorliegen wird, so ist zu erwarten, daß an jenen Eisenteilen, welche mit dem Elektrolyten in Berührung stehen, sich an der einen Seite Blei niederschlagen und auf der anderen Seite Eisen in Lösung gehen wird. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Zugstangen, welche frei geführt werden, länger halten werden. Auf

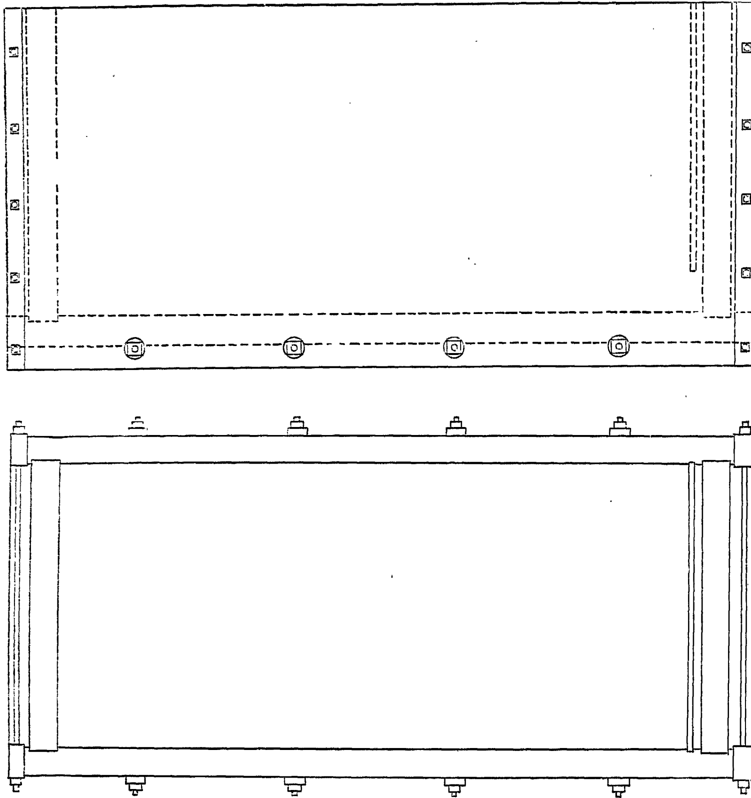


Fig. 37.

diese Art wurden auch die ersten Bäder in Trail hergestellt, während man jetzt die Bolzen wieder durch die Bohlen führt. Eine Umkleidung der Bolzen mit Kautschukschläuchen oder die Anwendung kupferner Zugstangen dürfte bessere Resultate ergeben. Etwas hilft auch das Eingießen von geschmolzenem Paraffin, Pech usw. in die Bohrungen, bevor man die Zugstangen durchführt. Doch auch dies ist kein vollständig befriedigendes Hilfsmittel. Bei dem Entwerfen eines hölzernen Laugenreservoirs sollte man die Lage der Zugstangen nicht nur vom rein mechanischen Standpunkte studieren, sondern auch auf möglichst geringe Korrosion durch elektrolytische

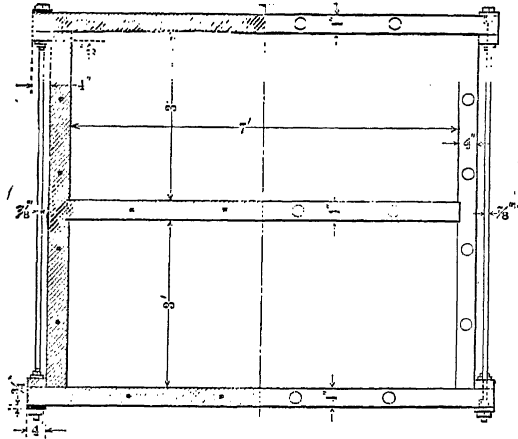
Einwirkung Rücksicht nehmen. Es ist dies eine der Hauptursachen von Enttäuschungen nach dieser Richtung.

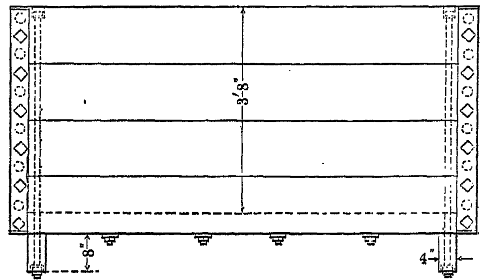
In Fig. 39 sind zwei Bäder dargestellt, die durch Zugstangen miteinander verbunden sind.

Bei dieser Anordnung wird ein Teil des Stromes jedenfalls durch das feuchte Holz zu den Eisenbolzen des einen Bades übergehen, darauf Blei niederschlagen und unter rascher Korrosion des Bolzens zu dem Elektrolyten im zweiten Bade übergehen. Selbst bei guter Verfugung der Bohlen ist anzunehmen, daß die stärkste Korrosion an der Übergangsstelle von einer Bohle zur anderen eintreten wird.

Tatsache ist, daß diese eisernen Bolzen gewöhnlich versagen. Die Zugstangen in den in Fig. 40 u. 41 dargestellten Lagen werden Strom von Bad zu Bad übertragen, wenn die Behälter auf feuchten Unterlagshölzern aufliegen.

Einige Zehntel Ampere genügen, um die Bolzen in verhältnismäßig kurzer Zeit durchzufressen.





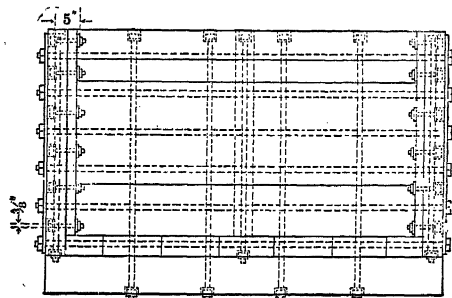


Fig. 38.

Für die Seitenwände und den Boden der Bäder verwendet man in der Regel drei- bis vierzöllige Bohlen, besser die letzteren. Vierzöllige Seitenwände erfordern keine Zugstangen durch die Mitte

des oberen Bäderrandes und keine Querstücke, um die Wände vor dem Ausbauchen zu schützen. Die Anwendung von Feder und Nut wird von einzelnen Konstrukteuren vorgezogen, von anderen nicht.

Im engen Zusammenhange mit der Bäderkonstruktion steht deren Anordnung in bezug auf die für die Zirkulation erforderliche Niveaudifferenz. Bezüglich der Aufstellung der Bäder beim Multiplesystem sind sowohl bei der elektrolytischen Kupfer- als Bleiraffination zwei verschiedene Anordnungen in Verwendung. Das ältere sogen. Kaskadensystem dürfte wohl von F. A. Thum herrühren und verwendet doppelte Bäderreihen mit einem Niveauunterschied von $2^1/_2$ bis 3 Zoll (62 bis 75 mm) zwischen jedem Bäderpaare. Die Lösung zirkuliert durch die ganze Bäderreihe von dem höchsten bis zum tiefsten Bäderpaare. Eine neuere Anordnung rührt von A. L. Walker[1]) her und bietet besonders bei Kupferraffinerien einige wichtige Vorteile in bezug auf Ersparnis an Platz, Kupferleitungen und Kraft.

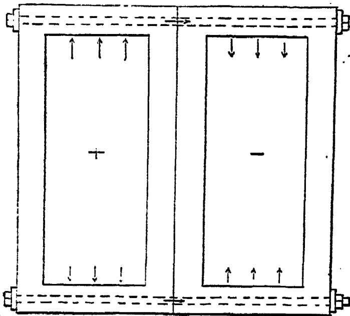


Fig. 39.

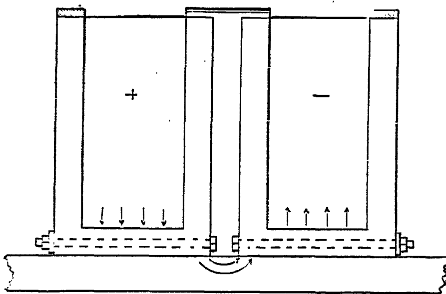


Fig. 40.

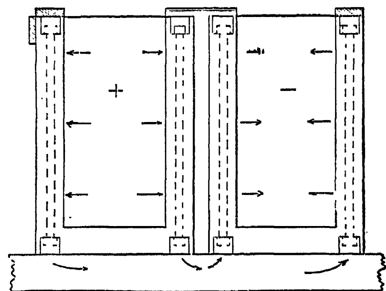


Fig. 41.

Bei Bleiraffinerien muß man berücksichtigen, daß man da pro Tonne Metall gegenüber der Kupferraffinerie nur den dritten Teil an Bädern, Leitungsmenge und Kraft benötigt. Die Vorteile der Walkerschen Anordnung kommen also da nicht so sehr in Betracht, um so mehr, als diese Anordnung infolge der gedrückten Anordnung gewisse Nachteile in mechanischer Beziehung aufweist und größere Gefahr der Verletzung für die Bedienungsmannschaft in sich einschließt.

1) Amerik. Pat. 687800 vom 3. Dezember 1901.

Die ersten Bäder in Trail waren, wie aus Tafel 7 ersichtlich ist, nach dem Kaskadensystem angeordnet. Die späteren Bäder wurden nach der Walkerschen Anordnung aufgestellt, und wurden beide Systeme gleichzeitig betrieben, wobei aber die ältere Anordnung höhere Ausbeuten ergab und im allgemeinen besser entsprach. Da man die weiteren Vergrößerungen auch auf Grund der älteren Anordnung vornahm, so muß man wohl daraus folgern, daß sie bessere Resultate ergeben haben muß. Die Anlage in Graselli der United States Metals Refining Company benutzt die Walkersche Anordnung.

Bei der Walkerschen Anordnung braucht man weniger Kraft und weniger Kupferleitungen. Man kann annehmen, daß man pro installierte Tonne Tagesproduktion rund 50 Dollar (210 Mk.) an Anlagekosten für Leitungskupfer erspart. Bei der gebräuchlichen Bäderaufstellung nach dem Walker-System wird man pro Tonne tägliche Bleiproduktion höchstens 80 Quadratfuß (rund 7,50 qm) an Platz sparen, entsprechend einem Werte von 80 Dollar (330 Mk.). Der Kraftverlust in den Leitungen von Bad zu Bad beträgt bei dem alten Verfahren und bei 5 Quadratzoll (3225 qmm) Kupferquerschnitt auf 4000 Amp. rund 85 Watt pro Bad. Dies macht 235 Wattage = 5,6 Kilowattstunden pro Tonne Blei aus, entsprechend 4,3 Cents (18 Pfg.) bei 50 Dollar (210 Mk.) das Jahrespferd.

Nimmt man bei undichten Holzgefäßen, welche in zwei aneinander stehenden Reihen angeordnet sind, einen Stromverlust von 6 % an, so würde dieser schon den Gewinn wieder aufheben. Bei vollständig dichten und nicht leitenden Betonbädern hätte man solche Stromverluste allerdings nicht zu befürchten. Im ganzen erspart man also bei dem Walker-System pro installierte Tonne Tagesproduktion rund 130 Dollar (546 Mk.) und 4 Cents (17 Pfg.) pro Tonne an Kraft. Zusammen also rund 8 Cents (rund 34 Pfg.) pro Tonne, wobei die Verzinsung für den Mehrbedarf an Kupferleitungen und Kraft mit 10 % eingesetzt ist.

Unterteilung in Bädergruppen. Bei dem Kaskadensystem kann man eine geneigte Hüttensohle vorsehen, so daß die Bäder immer in gleicher Höhe über dem Fußboden stehen. Besser ist es jedoch, die Bäder über einem ebenen Fußboden in ansteigender Höhe anzuordnen. Läßt man 2½ Zoll (rund 60 mm) Gefälle von Bad zu Bad, so kann man wohl nicht mehr als sieben bis acht Bäder in einer Staffel anordnen, so daß man auf Blocks von 14 bis 16 Bädern kommt. Diese nehmen einen Raum von 6—7 × 50—65 Fuß (1,8—2,1 × 15,2—20 m) ein. Bei dem Walker-Verfahren kann

man eine beliebige Anzahl von Bädern in einer Reihe anordnen. Die Zirkulation des Elektrolyten findet daher nicht von Bad zu Bad, sondern von Reihe zu Reihe, die auf verschiedenem Niveau stehen, statt. Gewöhnlich ordnet man vier Bäderreihen in einem Raume von 50 bis 55 Fuß (etwa 15 bis 17 m) Breite an.

Kathoden. Die zuerst verwendeten Kathoden bestanden aus verbleitem Eisenblech[1]). Beim Betriebe zeigte sich dann, daß eine vorherige Verkupferung der Eisenbleche diese vor Korrosion schützt. In Trail arbeitete man einige Monate mit Stahlblechkathoden von $^1/_8$ Zoll (etwa 3 mm) Stärke, doch ergab der Versuch keine guten Resultate. Die Kathoden waren an den Rändern mit genuteten Holzstreifen versehen, um das beim Abziehen des Niederschlages störende Umwachsen der Ränder zu verhindern. Auch damit erzielte man keine guten Resultate, da beim Vorbereiten und Plattieren der Bleche nicht mit genügender Vorsicht vorgegangen wurde. Einzelne der Kathoden, welche für das Niederschlagen von Mutterblechen mit besonderer Vorsicht behandelt worden waren, zeigten keine Korrosion, bei den meisten war aber eine solche vorhanden. Wenn die Stahlbleche nicht sehr sorgfältig mit Kupfer und Blei plattiert waren, so ging Eisen in Lösung, und das Elektrolytblei war nicht so fest und kompakt wie das auf Blei niedergeschlagene.

Andererseits verursachten die Stahlkathoden viel weniger Arbeitslöhne, und hatte man keine Kurzschlüsse zwischen Anoden und Kathoden. Wären die Bleche vor dem Überziehen mit Blei sorgfältig verkupfert worden und hätte man stets darauf Rücksicht genommen, die defekten Bleche neu zu plattieren, so wäre deren Gebrauch wohl kaum aufgegeben worden. Die Anlagekosten sind bei Verwendung von Stahlkathoden natürlich größer, und zwar um etwa 100 Dollar (420 Mk.) pro Tonne täglich raffiniertes Blei. In Trail stellte man die Kathoden aus Kesselblech her und suchte jene Bleche aus, die nicht zu stark verzogen waren. Man kann durch Strecken wohl vollständig ebene Bleche herstellen, und soweit Verfasser informiert ist, bilden solche Bleche auch einen Handelsartikel, doch konnte er keine entsprechende Bezugsquelle ausfindig machen. An die Kathodenohren wurde ein Kupferbolzen angeschraubt und festgelötet, um als Stromzuführung zu dienen. Der obere Rand der Stahlkathoden wurde mit Isolierlack gestrichen, um gegen das Spritzen des Elektrolyten geschützt zu sein. Dann wurden die Kathoden eingefettet, um den Niederschlag leicht abziehen zu können.

---

1) A. G. Betts, Amerik. Pat. 679824 vom 6. August 1901.

Solche Kathoden sind in Tafel 7 dargestellt. Die beiden runden Löcher dienen zum Heben der Kathoden. Jetzt verwendet man in der Regel Bleikathoden, die entweder elektrolytisch gefällt oder gegossen werden. Die ersten in Trail verwendeten Kathoden waren elektrolytisch niedergeschlagen und wurden in vier Bädern gefällt, die um 6 Zoll (etwa 15 cm) tiefer als die normalen Bäder und mit entsprechend längeren Anoden und Kathoden, erstere aus verkupfertem und verbleitem Stahlblech, versehen waren. Diese Kathoden wurden sorgfältig vorbereitet, und erhielt man darauf sehr gute Bleiniederschläge. Diese wurden abgezogen und von Hand um die kupfernen Leitungsschienen der anderen 24 Bäder gewickelt. Zum Einfetten der Stahlkathoden diente eine Lösung von Paraffin in Benzin. Das Benzin mußte man gut verflüchtigen lassen, da sonst der Bleiniederschlag festsaß.

Um einen besseren Kontakt zu erzielen, wurden die Bleibleche mit ihrer rauhen Seite um die Kupferstangen gewickelt. Trotzdem ließ der Kontakt zu wünschen übrig. Eine Zeitlang setzte man Klammern auf die Kathodenbleche, um den Kontakt zu verbessern. Die Arbeit lohnte sich aber nicht. In Tafel 7 sind solche Klammern auf den Kathoden zu sehen.

Für das Gießen dünner Kathodenplatten wurde eine ganze Reihe von Verfahren durchprobiert, z. B. Eintauchen kalter Eisenplatten in geschmolzenes Blei, Drehen einer gekühlten Stahltrommel in geschmolzenem Blei und Aufrollen des in Stücke zu schneidenden Bleistreifens. Der zurzeit im Gebrauch stehende Apparat wurde von John F. Miller der Canadian Smelting Works ersonnen. Man hält Blei in einem kleinen Topf gerade etwas über dem Schmelzpunkt und schöpft es in eine drehbare kleine Pfanne, welche an dem oberen Ende einer geneigten Eisenplatte (Fig. 42) angebracht ist. Das Blei wird dann aus der Pfanne auf die Platte gegossen. Es erstarrt dann der größte Teil zu einer ebenen Platte, während der Rest am Boden abläuft. Die Bleche werden dann in Haufen aufgeschichtet und später von Hand aus um die Zuleitungsstangen der Kathoden gewickelt.

Dr. Wm. Valentine hat diese Art der Kathodenherstellung dadurch verbessert, daß er zwei Ösen an dem einen Ende der Kathode angoß und dazu entsprechende, mit der Stahlplatte in Verbindung stehende Formen verwendete. Eine solche Kathode ist in Fig. 43 dargestellt.

Die Zuleitungsstange für die Kathode ist rund und nur an den Enden abgeflacht, um besseren Kontakt mit den Zuleitungsschienen

zu geben. Sie wird durch die Ösen der Kathode durchgezogen. Fig. 44 zeigt einen Schnitt durch den entsprechenden Gießapparat.

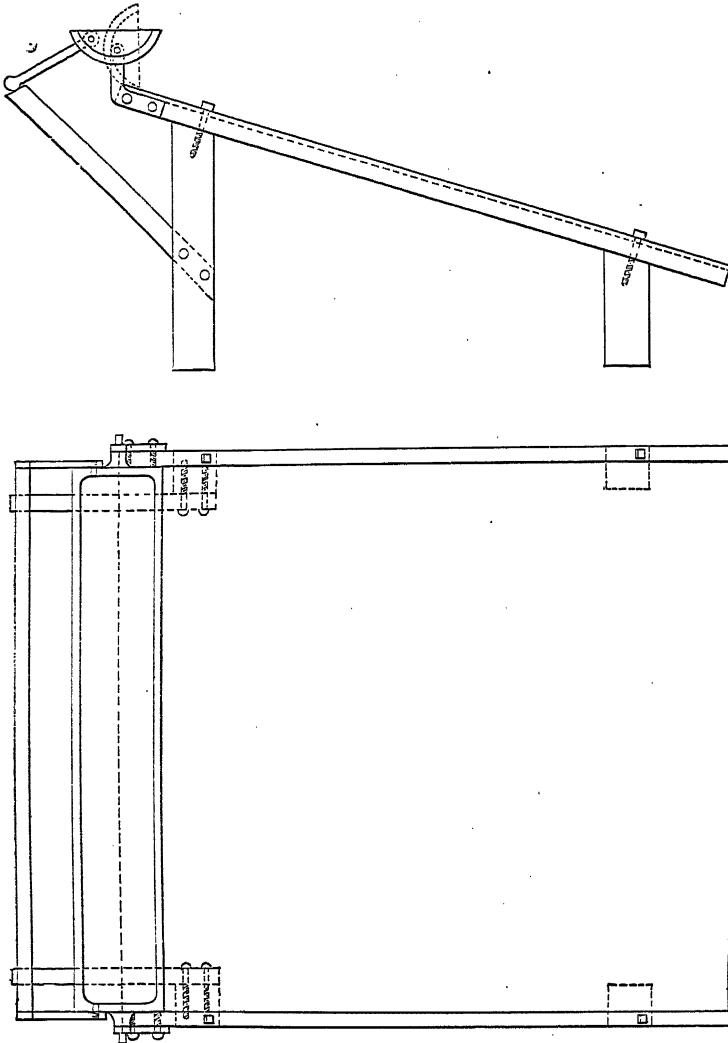


Fig. 42.

Bei dieser Art Kathodenbleche mit angegossenen Ösen wird die Zuleitungsstange in der Mitte belastet, während bei der früheren Form mit den umgewickelten Blechen die Belastung eine tangentiale war. Um daher die Kathodenstangen vor dem Drehen zu bewahren und sie durch den Kran gut heben zu können, mußte man ihnen eine besondere Form geben und auf dem Kran besonders geformte

Haken für das Heben der Kathoden verwenden (siehe Fig. 45). Der Kontakt mit diesen Kathoden nach Valentine ist außerdem ein sehr guter, was nicht zu unterschätzen ist.

Die Bleikathoden sind sehr dünn und müssen vor dem Gebrauch gestreckt werden. Sie müssen außerdem sorgfältig eingesetzt werden, um einen guten

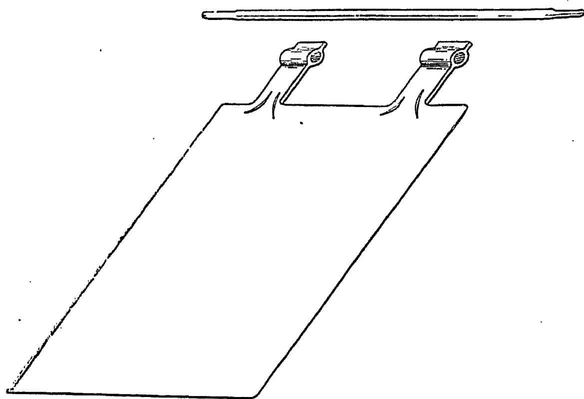


Fig. 43.

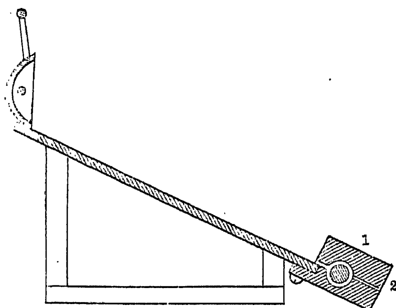


Fig. 44.

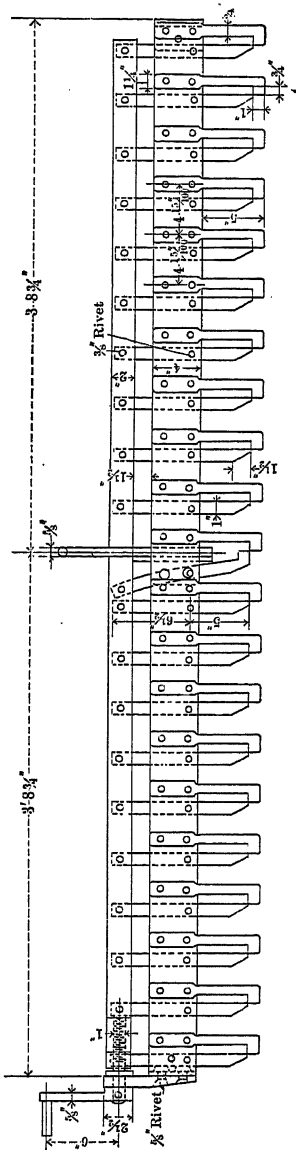


Fig. 45.

Kontakt im Bade zu erzielen. Ist ein solcher nicht vorhanden, oder sind die Abstände der Elektroden ungleichmäßig, so lösen sich die Anoden unregelmäßig auf, was zu verschiedenen Übelständen Veranlassung gibt. Es sind daher alle Bestrebungen, einen gleichmäßigen Elektrodenabstand und gute Kontakte zu erzielen, für eine elektrolytische Raffinerie von größter Wichtigkeit.

Kathodenstangen. Man stellt diese in der Regel aus Kupfer her. In Trail verwendet man vierkantige Stäbe von $^1/_2 \times 1$ Zoll

(etwa 12 × 25 mm) Querschnitt und hat diese für genügend fest befunden. Die beiden Enden werden um 90 ⁰ verdreht und um etwa ½ Zoll (etwa 12 mm) abgesetzt, um zu verhindern, daß das Gewicht des Kathodenbleches die Zuleitungsstange drehe (siehe Fig. 46).

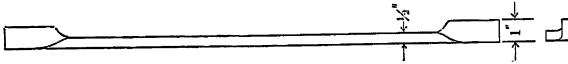


Fig. 46.

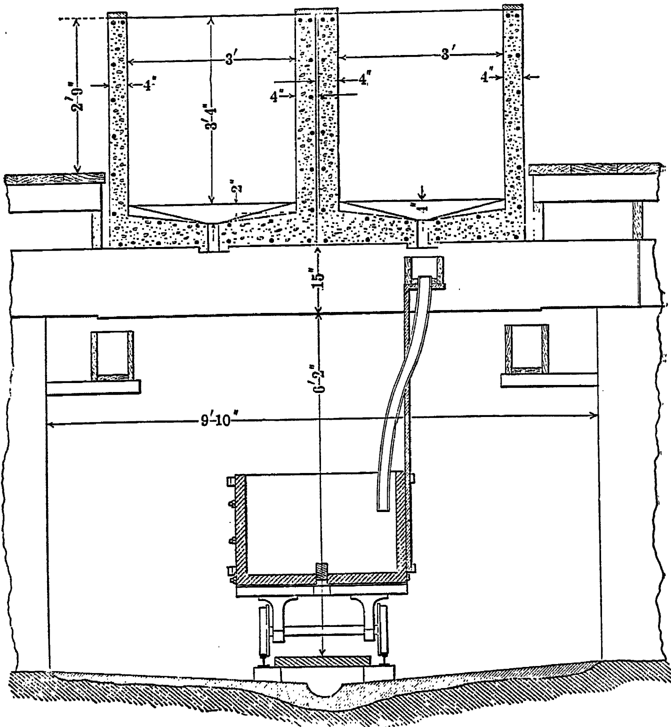


Fig. 47.

Diese Stangen wiegen jede etwa 6 Pfund (2,7 kg). Um 200 Amp. fortzuleiten, ist ½ Quadratzoll Kupferquerschnitt (etwas über 3 qcm) mehr als genügend. Da ferner Kupfer soviel weicher als Stahl ist, so sind kombinierte Kathodenstangen aus diesen beiden Metallen billiger und zweckentsprechender. Man kann auch mit Kupfer plattierte Stahlrohre verwenden. Den erforderlichen Kupferüberzug von etwa $^1/_{16}$ Zoll (rund 1,5 mm) Stärke kann jeder halbwegs geübte Plattierer herstellen.

Bäderfundamente, Bäderträger und Vorrichtungen zum Auffangen der Tropflauge. In der Regel verwendet man ge-

mauerte Pfeiler von einem ihrer Höhe entsprechenden Querschnitt, die auf einer Betonbasis ruhen und behufs besserer Isolation oben mit einer halbzölligen (etwa 12 mm starken) Glasplatte bedeckt sind. Man kann auch die ganzen Pfeiler aus Beton herstellen. Sind die Bäder nach dem Kaskadensystem angeordnet, so setzt man die Pfeiler nicht direkt unter die Bäder, sondern unter die Träger zwischen den beiden Badreihen. Die Bäder selbst läßt man nur auf den Querbäumen aufruhen (siehe Fig. 47).

In der Nähe der Pfeiler kerbt man die Querbäume etwas ein, so daß keine Lauge längs der Pfeiler herabrinnen und im Boden versickern kann. Es ist viel schwieriger, die Tropflauge an einer senkrechten Stütze zu sammeln, als sie in Tropfen an der Unterseite der geneigten Bohlen aufzufangen.

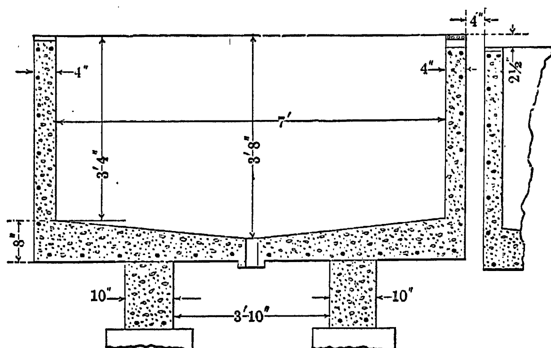


Fig. 48.

Reinigen der Bäder. Bei Kupferraffinerien sind die Anlagen gewöhnlich so angeordnet, daß man den Anodenschlamm aus den Bädern herausschwemmen kann. In einer Bleiraffinerie liegen die Verhältnisse etwas anders. Hier ist der Schlamm dichter und schwerer, so daß in der Regel nur ein kleiner Teil davon abfällt und die Hauptmenge in eigenen Waschbottichen entfernt wird. Der Verfasser versuchte in Trail, den Schlamm in besondere, im Kellergeschoß laufende Faßwagen zu schwemmen. Die Anordnung war jedoch keine entsprechende, der Schlamm war zu dick und rann nicht gut aus. Für eine solche Arbeitsweise, welche zahlreiche Vorteile hat, müßte man Bäder mit geneigtem Boden und federnden Verschlüssen für den Schlammaustritt verwenden. Bei Holzbädern wäre eine solche Anordnung nicht leicht zu treffen; bei Betonreservoiren und der in Fig. 47 u. 48 dargestellten Form des Bodens dürften sich keine Schwierigkeiten ergeben.

Beim Ausleeren der Bäder hebt man zuerst die Kathoden und dann die Anoden heraus. Die klare Lösung wird zunächst in das Gerinne gehebert, welches zu dem unter der Hüttensohle liegenden Vorratsbassin führt. Hierauf schaufelt man den Schlamm in ein Faß und reinigt dann das Bad mittels eines Schwammes.

Von der Art und Weise, wie man die Bäder reinigt, hängt die Höhe des Kellergeschosses ab. Schwemmt man den Schlamm aus und leitet ihn an eine gemeinschaftliche Sammelstelle, so braucht man schon ein ziemliches Gefälle. Man muß den Keller in Mannshöhe bauen, um mit den Faßwagen unter jedes Bad fahren zu können. Bei dieser Anordnung muß man mit höheren Anlagekosten für Erdaushub und Pfeiler rechnen. Man spart aber an Löhnen und kann die Bäder vollständig reinigen. Füllt man den Elektrolyten in ein unvollständig gereinigtes Bad ein, so wird der noch vorhandene Schlamm aufgerührt, setzt sich nur langsam, und man muß damit rechnen, daß sich ein großer Teil hiervon auf den Kathoden ablagern wird. Man wird also mit dem gründlichen Ausschwemmen der Bäder die besten Resultate erzielen. Die Erhöhung der Anlagekosten fällt nicht besonders ins Gewicht. Bei verhältnismäßig unreinen Bleisorten, welche z. B. 2 % Antimon und Arsen enthalten, haftet der Schlamm so fest an den Anoden, daß wenig oder gar nichts hiervon in die Bäder fällt. Unter solchen Umständen erfüllt natürlich die einfachste Anordnung ebensogut ihren Zweck, da ein Reinigen der Bäder weniger oft erforderlich ist.

In Fig. 47 ist eine Anordnung dargestellt, bei welcher ein Gleis für den Schlammtransport unter den Bädern läuft. Man kann den Schlamm nur direkt aus den Bädern in die Faßwagen laufen lassen.

Zur Herstellung des Bodenbelages hat man ein Gemisch von Asphalt und Baryt verwendet und als wasserdicht angenommen. Es ist jedoch zweifelhaft, ob man auf diese Weise einen wirklich flüssigkeitsdichten Bodenbelag erzielt. Wir haben jedoch andere zweckentsprechende und billige Materialien, welche beim Sammeln der Tropflauge verwendet werden können. Gewöhnliche, geteerte Dachpappe, auf Bretter gespannt, oder in Paraffin getränkte Dachpappe kann mit Vorteil angewendet werden. Der Elektrolyt hat keine chemischen Einwirkungen auf diese Materialien. Dieser Vorschlag wurde zwar noch nicht in der Praxis versucht, doch glaubt der Verfasser, daß man mit viereckig geschnittenen Stücken, die paraffingetränkt und wie Dachschindeln auf einen geneigten Boden gelegt sind, gute Resultate erzielen müßte.

Dabei wäre es gleichgültig, ob man diese Pappe direkt auf den Boden legt oder diesen vorher mit einer leichten Zementschicht abdeckt und ausgleicht.

Eine fahrbare Schlammtransporteinrichtung unter den Bädern erhöht natürlich die Anlagekosten infolge der größeren Höhe und

des größeren Volumens der Pfeiler, vermehrt den Bodenaushub und die Kosten der Gleise. Man kann den Mehrbetrag mit etwa 45 Dollar (rund 190 Mk.) pro Tonne Tagesproduktion bewerten. Darin sind die Kosten der Faßwagen selbst und einer eventuellen Transportvorrichtung für diese nicht einbezogen, da man analoge Vorrichtungen auch bei einer geänderten Art der Schlammentfernung vorsehen muß. Zu 10 % kapitalisiert, erhält man eine Belastung der Betriebskosten von etwa 1,3 Cents (rund 5,5 Pfg.) pro Tonne. Diesen Kosten stehen Ersparnisse an Löhnen und Zeit gegenüber, auch erzeugt man eine bessere Qualität von Elektrolytblei. Die Mehrauslagen werden also um ein Vielfaches wieder eingebracht.

Kontakte. Am besten ist es, volle Kupferflächen auf Kupferflächen aufruhen zu lassen. Alle sonst versuchten Anordnungen wurden wieder aufgegeben. Auch Quecksilberkontakte eignen sich nicht. Das Quecksilber verschwindet sehr rasch und wird von dem

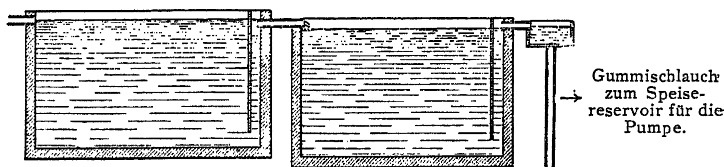


Fig. 49.

Kupfer unter Amalgambildung aufgesaugt. Sind die Kupferkontakte gut abgeschmirgelt, so beträgt der Spannungsverlust von Kupfer zu Kupfer oder vom Kupfer zu den Bleianoden im Durchschnitt nicht mehr als 0,01 Volt. Anoden, deren seitliche Kontaktfortsätze direkt auf den kupfernen Leitungsschienen aufruhen, geben auch einen ganz guten Kontakt. Die untere Seite der Anodenfortsätze muß gut eben gegossen sein, damit die Anoden senkrecht in den Bädern hängen.

Zirkulation des Elektrolyten. Während des Betriebes sinkt kontinuierlich von den Anoden eine spezifisch schwerere Lösung zu Boden, während eine leichtere Lösung an den Kathoden emporsteigt. Fällt man in einem normalen Bad etwa 35 Pfund (etwa 16 kg) Blei pro Stunde aus, so schichtet sich bald der Elektrolyt in einen unteren spezifisch schwereren und einen oberen leichteren Teil. Schaltet man den Strom aus und sind die Anoden schon mit einer Schicht Schlamm bedeckt, so diffundiert noch einige Zeit schwerere Lösung aus dem Schlamm heraus. In Fig. 49 ist die bei der Kaskadenanordnung gebräuchliche Zirkulation des Elektrolyten von Bad zu Bad dargestellt.

In den Überlauf des Bades wird ein Gummischlauch von $1^1/_4$ Zoll (etwa 30 mm) innerem Durchmesser eingesetzt, der auf der Einflußseite des nächsten Bades in einer Nut aufliegt. Eine hölzerne Zwischenwand von $^3/_4$ Zoll (gegen 20 mm) Stärke ist in einem Abstand von $^1/_2$ bis 1 Zoll (12 bis 25 mm) von der Stirnwand eingesetzt und soll bewirken, daß nur die spezifisch schwerere Lösung vom Boden des Bottiches zu dem nächsten Bad überfließt. Die hölzernen Scheidewände können durch Schwinden Störungen veranlassen, indem dann die dünnere Lösung direkt durchläuft. Es wurden an Stelle der hölzernen Scheidewände versuchsweise auch Hartgummirohre verwendet, doch ist es zweifelhaft, ob diese nicht bezüglich Aufwirbeln und Ansaugen von Schlamm Schwierigkeiten bereiten.

Mit den hölzernen Scheidewänden war ursprünglich beabsichtigt, eine gleichmäßige, schwache Strömung durch das ganze Bad zu erzielen. In dieser Beziehung brachte die Anwendung von Hartgummirohren keine Vorteile, und die Sprünge und Undichtigkeiten in der Scheidewand fallen nicht so ins Gewicht, da man sie beim Entleeren der Bäder immer wieder abdichten kann.

Da sich die konzentriertere Lösung am Boden der Bäder ansammelt, muß man gewisse Vorsichtsmaßregeln ergreifen, um ein Überlaufen des Elektrolyten zu vermeiden. Ist die Zirkulation eine ununterbrochene, so beträgt die Niveaudifferenz an den beiden Seiten der Scheidewand nicht mehr als $^1/_2$ Zoll (etwa 12 mm). Ist aber die Zirkulation unterbrochen, und selbst wenn der Strom ebenfalls ausgeschaltet wurde, so sammelt sich infolge Diffusion der konzentrierteren Lösung im Anodenschlamm noch genügend spezifisch schwerere Lösung am Boden an, um beim Wiedereinsetzen der Zirkulation ein Überlaufen zu verursachen. Es ist recht störend, wenn es nicht gelingt, die Lösung normal von einem Bad in das andere zu drücken. Es bleibt dann nichts anderes übrig, als einige Elektroden herauszunehmen oder sie an einem Ende des Bades zusammenzuschieben und den Elektrolyten mit einer Stange gründlich durchzumischen. Man kann auch einen Teil der schwereren Lösung am Boden abhebern und frischen Elektrolyten nachfüllen. Im derzeitigen Betrieb der Raffinerien kommt ein Überlaufen der Bäder nur selten vor, wenn man stets auf die bezüglichen Ursachen Rücksicht nimmt.

Das Flüssigkeitsvolumen, welches durch ein 4000 Amp.-Bad fließt, darf nicht so gering sein, daß sich große Dichtenunterschiede zwischen dem Boden und den oberen Flüssigkeitsschichten bilden.

Andererseits darf der Elektrolyt nicht so rasch durchlaufen, daß der Schlamm nicht absitzen kann. Es genügt, wenn etwa 5 Gallonen (23 Liter) pro Minute durchlaufen. Der Dichtenunterschied zwischen Badoberfläche und Boden beträgt nur etwa 3 % und erreicht im Betriebe hier und da 5 %.

Für die Laugenzirkulation wurden verschiedene Arten von Pumpen mit wechselndem Erfolge verwendet. Zentrifugalpumpen aus Hartgummi oder Bronze, von kleinen Elektromotoren angetrieben und mit guten Gummischläuchen angeschlossen, haben sich im Betriebe recht gut bewährt. Ebenso erreicht man mit Kolbenpumpen aus Hartgummi gute Resultate. Die in manchen Werken beschriebenen, automatisch betätigten Montejus wurden ebenfalls in Trail versuchsweise angewendet, waren jedoch nicht geeignet. Es wurde hierauf eine hölzerne Kolbenpumpe in aller Eile zusammengebaut, welche mit gelegentlichen Reparaturen lange Zeit hielt. Die Pumpe bestand aus einem langen, viereckigen Kasten aus zweizölligen Brettern von 5 bis 6 Zoll (etwa 125 bis 150 mm) innerer Breite, in welchem ein viereckiger Holzkolben mit Lederdichtung eingesetzt war. Als Ventile dienten massive Gummibälle von etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll (etwa 63 mm) Durchmesser, die auf einer Bohrung von $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Zoll (37 bis 44 mm) Durchmesser aufsaßen. Im übrigen war Eisen für die Herstellung der Pumpe verwendet worden, und hielt sie trotzdem, selbst im Elektrolyten, lange Zeit.

Bei der Konstruktion solcher Pumpen kann man auch Kupfer verwenden, besonders wenn es Kontakt mit Bleibestandteilen hat. Es würde z. B. die in Fig. 50 dargestellte Modifikation der erwähnten hölzernen Kolbenpumpe in einer Ausführung mit Kupferrohr, Bleikolben und Bleiventil am Boden gewiß gute Dienste leisten. Eine Kolbenpumpe hat den Vorteil, daß keine feine Verteilung von Luft in der Lösung eintritt, so daß man die Herstellung eines etwas reineren Elektrolytbleies erwarten kann. Man kann bestimmt annehmen, daß im Elektrolyten gelöster Sauerstoff etwas Schlamm oxydieren wird, wodurch Antimon in Lösung und zum Teil in die Kathoden übergehen dürfte.

Die Anordnung der Pumpen und der oberen Speisereservoire kann verschieden, z. B. nach den in Fig. 51 u. 52 dargestellten Dispositionen erfolgen.

Die Anordnung höher gelegener Vorratsreservoire, aus welchen man die geleerten und gereinigten Bottiche rasch wieder füllen kann, hat jedenfalls große Vorteile. Hingegen ist es weniger zu empfehlen, die zu füllenden Bottiche einfach in das Zirkulationssystem einzu-

schalten, da die Füllung doch 1 bis 2 Stunden dauert und während dieser Zeit die bezüglich der Laugenleitung dahinter geschalteten Bäder ohne Zirkulation bleiben.

Fig. 50.

Geräumige Vorratsreservoire muß man für die Lauge vorsehen, welche beim Reinigen der Bäder aus diesen abgelassen wird. Bei dem Kaskadensysteme muß man in der Lage sein, zwei bis vier

Bäder auszuschalten, so daß man vielleicht für das doppelte Volumen Vorratsbassins vorsehen muß. Wenn man ein Volumen von 800 Kubikfuß (etwa 22 cbm) an Vorratsbassins vorsieht, so wird man dieses am besten in zwei Reservoire von halbem Fassungsvermögen verteilen, um jeweilig eines reparieren zu können. Hat man Zementbäder im Gebrauche, so sieht man eine größere Anzahl in Schwefel getränkter Bäder von der gleichen Größe wie die Elektrolysierbottiche vor. Man kann diese vollständig dicht herstellen und nach Wunsch mit Hebern verbinden, so daß sie immer als eine Einheit angesehen werden können, von der für Ausbesserungen eine beliebige Anzahl von Bottichen abschaltbar ist.

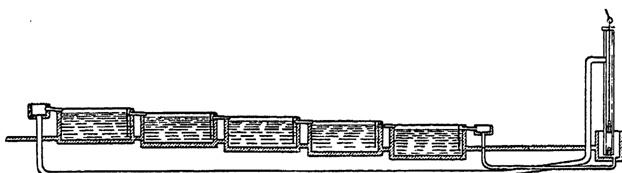


Fig. 51.

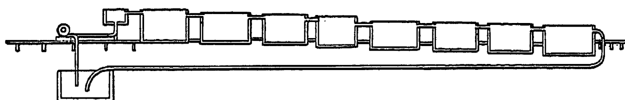


Fig. 52.

Die Vorratsreservoire sind so tief einzusetzen, daß die Lösungen aus allen Elektrolysierbädern, sowie sämtliche Tropflaugen aus Undichtigkeiten durch einfaches Gefälle zulaufen können.

Für die oberen Zulaufbottiche genügt eine Fassung von etwa 350 Kubikfuß (rund 10 cbm). In diese kann durch eine Pumpe die Lauge aus den unteren Vorratsreservoiren gehoben werden.

Elektrolyt. Die Zusammensetzung des Elektrolyten ist schon im I. und V. Kapitel besprochen worden. Nimmt man einen Elektrodenabstand von Mitte zu Mitte von $4^3/_4$ Zoll (etwa 120 mm) und eine Stromdichte von 15 Amp/Quadratfuß (rund 160 Amp/qm) an, so sind für jede Tonne Tagesproduktion etwa 120 Kubikfuß (rund $4^1/_2$ cbm) Elektrolyt erforderlich. Nimmt man an, daß der Elektrolyt 200 g SiF_6 und 80 g Blei pro Liter enthält, so kostet ein Kubikfuß etwa 1,25 Dollar (1 cbm = etwa 180 Mk.).

In umstehender Tabelle 89 ist die Ausnutzung an Flußspat und Schwefelsäure nur mit 80 % bezw. 92 % angenommen. Der Posten für Reparaturen ist ziemlich hoch angesetzt, da die kleineren Vorratsbehälter und Vorlagen nicht sehr lange halten. Die Kosten der Säure allein ohne das Bleiweiß betragen 0,87 Dollar pro Kubikfuß

Tabelle 89.

	Pro Kubikfuß			Pro Kubikmeter		
	Menge Pfund	Dollar pro Tonne	Dollar	Menge kg	Mark pro Tonne	Mark
Flußspat	25,7	14	0,180	412	58,80	24,22
Schwefelsäure, 66° . .	34,7	12	0,208	556	50,40	28,02
Quarz, fein gemahlen .	29,0	10	0,145	465	42,00	19,53
Kohle	15,0	—	0,020	240	—	3,00
Löhne	—	—	0,220	—	—	32,60
Reparaturen	—	—	0,100	—	—	14,90
		Cents pro Pfd.			pro kg	
Bleiweiß	6,0	6,25	0,375	96	0,58	55,68
Summa:	—	—	1,248	—	—	180,15

(129 Mk. pro Kubikmeter) Elektrolyt oder 7 Cents pro Pfund (65 Pfg. pro Kilogramm) wasserfreie $H_2\,SiF_6$. Die letztere Zahl ist deshalb von Interesse, da zur Instandhaltung des Elektrolyten nur $H_2\,SiF_6$

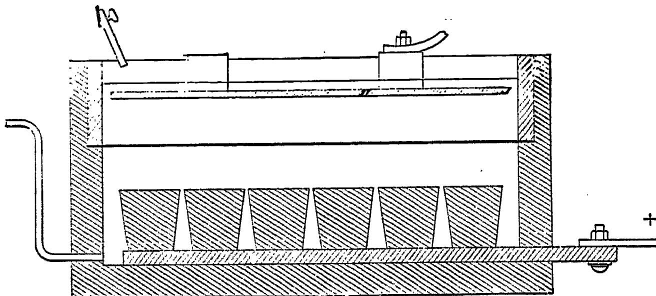


Fig. 53.

erforderlich ist. Ein Elektrolyt mit 160 g SiF_6 und 64 g Pb im Liter würde etwa 1 Dollar pro Kubikfuß (gegen 150 Mk. pro Kubikmeter) kosten.

Falls man an Stelle von Bleiweiß Blei elektrolytisch in Lösung bringt, so kann man die Kosten des Elektrolyten vielleicht um 10 bis 15 Cents pro Kubikfuß (15 bis 22,5 Mk. pro Kubikmeter) ermäßigen. Es ist dazu nur die ganz einfache, in Fig. 53 dargestellte Bäderanordnung erforderlich, und der Kraftbedarf ist sehr gering, etwa 25 Amperetage pro Kubikfuß (883 Amperetage pro Kubikmeter). Die Herstellung der Kieselfluorwasserstoffsäure für eine Anlage mit 100 Tons Tagesproduktion würde etwa zwei Monate oder noch länger dauern. Zur elektrolytischen Lösung des Bleies würde ein Generator von 12 Volt 500 Amp. genügen, der zehn in Serie geschaltete Zellen speisen und in gleichem Tempo, wie die Herstellung der Kieselfluorwasserstoffsäure erfolgt, diese aufbrauchen

könnte. Es sind dabei Stromdichten von 50 Amp/Quadratfuß (rund 540 Amp/qm) zulässig. Auf diesem Wege erhält man für die Inbetriebsetzung einen reineren Elektrolyten, so daß diese Arbeitsweise nur empfohlen werden kann.

Einrichtungen zum Waschen der Elektroden. Früher wurde jede einzelne fertige Kathode auf anhängende Schlammteile untersucht. Solche Fehler rühren aber nur von unrichtigem Betriebe oder von Fehlern im Anodenguß oder endlich von zu dünnen Kathodenblechen her, die mit den Anoden in Berührung kommen können. Derartige Mängel konnte man während der Entwicklung des Verfahrens entschuldigen, heute ist jedoch eine einzelne Untersuchung und Reinigung der Kathoden von anhaftendem Schlamme nicht mehr erforderlich. Die Kupferraffineure spritzen immer einen ganzen Badeinsatz in der Weise ab, daß sie einen Regen von warmem Wasser aus zwei Reihen gelochter Rohre austreten lassen und dazwischen mittels des Kranes die ganze Ladung Kathodenplatten heben und senken. Man kann natürlich die Bleikathoden auf die gleiche Weise waschen. Das einfache Eintauchen der Kathoden in einen Bottich mit Waschwasser gibt bei gegebenem Wasservolumen nicht gleich günstige Resultate und ist auch umständlicher.

Den Anodenabfall reinigt man, ehe man ihn aus den Bädern heraushebt, in der Weise, daß der über dem Bade stehende Arbeiter den Schlamm, wenn er gleichmäßig und nicht zu hart ist, mit einem Kratzer auflockert. Bei schlackenhaltigen Anoden findet man harte Stellen im Schlamme. Dies kommt jedoch nur selten vor, und solche Anoden müssen von Hand aus in eigenen Bottichen abgekratzt werden. Ist der Schlamm genügend festhaftend, um mit dem Anodenabfalle herausgehoben zu werden, was meistens der Fall ist, so sind die in Fig. 54 dargestellten Abnehmevorrichtungen gut verwendbar. Bei Schlamm aus sehr hartem Blei, z. B. mit 3 bis 10 % *Sb*, würde diese Vorrichtung aber versagen.

Die Gegenwart von harten Stellen im Schlamme ist immer nur auf der einen Seite der Anode zu bemerken, wo sich das Gekrätz beim Abkühlen ansammelt. Man vermeidet diesen Übelstand durch die Verwendung geschlossener Gießformen. Von Vorteil ist es auch, die Anoden aus dem Schmelzkessel bei möglichst niederer Temperatur zu gießen und die Oxydschicht auf dem Blei möglichst wenig aufzurühren. Ist der größte Teil des Bleies vergossen, so geht man mit der Temperatur in die Höhe, so daß auch das Gekrätz schmilzt. Es wird dann dieser Teil zu getrennt

gehaltenen Anoden vergossen, die man dann in wenigen Spezialbädern raffiniert und auch für sich vom Schlamme befreit.

Nach der Entfernung des Schlammes wird der Anodenabfall abgespült, getrocknet und eingeschmolzen. Das Waschwasser wird

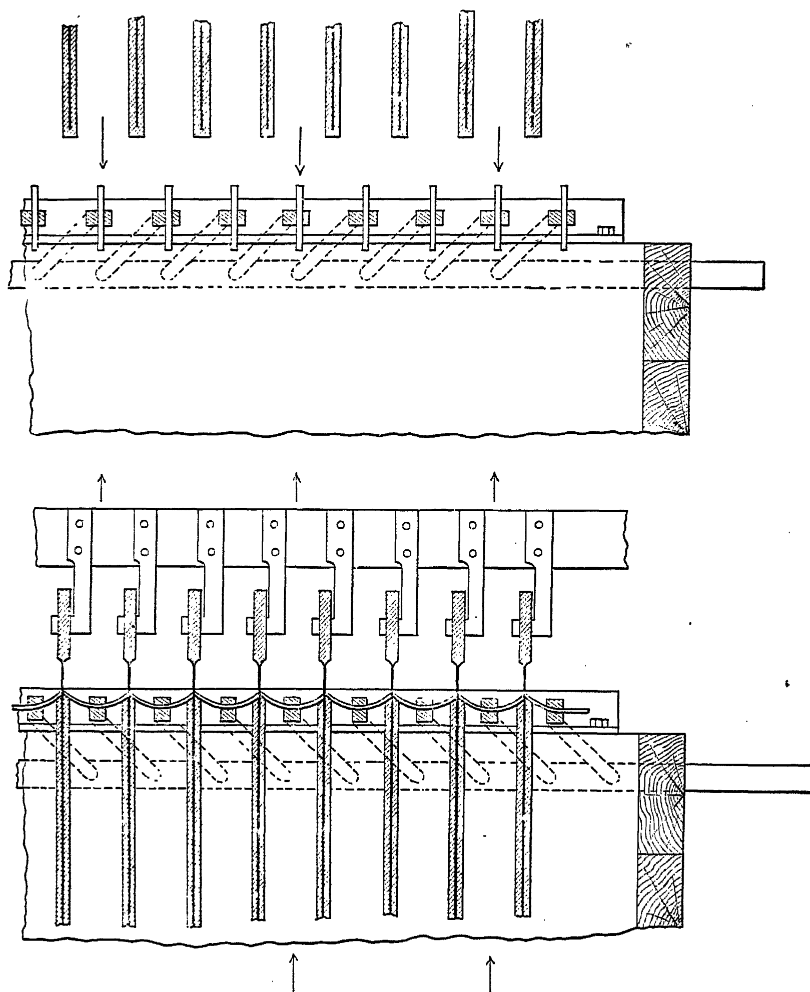


Fig. 54.

zum Auswaschen von Anodenschlamm verwendet. Hier und da verwendet man das Wasser vom Waschen der Kathoden immer wieder, bis es die Dichte des Elektrolyten nahezu erreicht hat und diesem wieder zugesetzt werden kann.

Waschen des Schlammes. Der von den Anoden abgenommene Schlamm enthält noch große Mengen von wertvollem Elektrolyten,

der konzentrierter und neutraler ist als die Hauptmenge der Lauge. Die Filtration und das Waschen des Schlammes wurde in Nutschen, eisernen Filterpressen und durch Dekantation durchgeführt. Nutschen wird man kaum mehr verwenden, obwohl sie ganz gut entsprochen haben. Die Filtration in Pressen geht ebenfalls ganz befriedigend vor sich. Hier und da hat man nur Schwierigkeiten infolge mitgehender Bleistücke, welche die Rohre verstopfen. Nach Ansicht des Verfassers kommt man durch Dekantation am besten zum Ziele. Die besten Resultate erhält man nach dem Gegenstromprinzip. Die ganze Apparatur besteht in einem Waschreservoir, mehreren Vorratsgefäßen für die Waschwässer von verschiedener Dichte und einem Dampfrohre zum Erwärmen von Schlamm und Lösung, wodurch der Schlamm aufgelockert wird und sich besser auswäscht.

Aus den nachstehend angeführten Versuchen von F. C. Ryan der United-States-Metals-Refining Co. geht hervor, daß durch das Erhitzen keine Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Gleiche Gewichte von rohem Schlamme wurden mit den gleichen Mengen kalten und warmen (180 ° F. = 82 ° C.) Wassers $^1/_2$ Stunde lang angerührt, das Waschwasser hierauf abgezogen und untersucht.

Wie aus den nachstehenden Zahlen hervorgeht, wurden in beiden Fällen ziemlich die gleichen Resultate erhalten.

Tabelle 90.

Kaltes Wasser	Heißes Wasser
Spezif. Gew. 1,079 = 10,5 ° Bé. SiF_6 = 2,95 % Pb = 4,76 „	Spezif. Gew. 1,083 = 11,0 ° Bé. SiF_6 = 3,0 % Pb = 4,94 „

Der Versuch zeigt, daß das Auswaschen leicht vor sich geht, und daß der Schlamm, wenn er gründlich mit Wasser oder Lösung angerührt wird, keine konzentriertere Lösung zurückhält.

Der Verfasser hat eine Gleichung aufgestellt, um bei dem Gegenstromprinzip und vier Waschwässern den Erfolg des Auswaschens ziffernmäßig aufzustellen. Es sei:

a = Prozente Säure im letzten Waschwasser
b = „ „ „ dritten „
c = „ „ „ zweiten „
d = „ „ „ ersten „
x = „ „ in der Lösung, die aus dem Schlamme herauszuwaschen ist.

$$y = \text{Verhältnis von } \frac{\text{Volumen des nassen Schlammes nach dem Absetzen}}{\text{Gesamtvolumen nach Zusatz des Waschwassers.}}$$

Die Gleichungen sind dann:

$$a = \frac{x y^4}{1 - 3y + 4y^2 - 2y^3 + y^4},$$

$$b = \frac{a}{y},$$

$$c = \frac{b - a}{y} + a,$$

$$d = \frac{c - b}{y} + b,$$

$$x = \frac{a - c}{y} + c.$$

Wird z. B. 1 cbm Schlamm mit 1,5 cbm Wasser ausgewaschen, so ist $y = {}^2/_5$. Der Säuregehalt x der konzentrierten Lösung kann zu 20 % eingesetzt werden. Ist $x = 20$, so erhält man folgende Werte:

$a = 1{,}52$ %,
$b = 3{,}80$ „
$c = 7{,}21$ „
$d = 12{,}33$ „

Es würde also bis auf 7,5 %, entsprechend 1,3 Pfund (rund 0,6 kg) SiF_6 pro Tonne Blei, der ganze Elektrolyt herausgewaschen werden. Nimmt man $y = {}^2/_5$, so entspricht die durch die Waschwässer dem Elektrolyten zugeführte Flüssigkeitsmenge nur beiläufig der, durch die normale Verdampfung sich ergebenden Einengung.

Ist:

$y = {}^1/_2$,	so ist	$a = 4{,}00$ %	$= 3{,}2$ Pfund	(1,45 kg)	pro	Tonne	Blei,
$y = {}^1/_3$,	„ „	$a = 0{,}64$ „	$= 0{,}5$ „	(0,226 kg)	„	„	„
$y = {}^1/_4$,	„ „	$a = 0{,}17$ „	$= 0{,}14$ „	(0,064 „)	„	„	„
$y = {}^1/_5$,	„ „	$a = 0{,}06$ „	$= 0{,}05$ „	(0,023 „)	„	„	„

Ein Schema einer Auswaschanlage ist in Fig. 55 gegeben.

Eine einzige Kolbenpumpe genügt für das Heben der Waschwasser aus den Vorratsreservoiren zum Rührwerke. Die Vorratsreservoire liegen tiefer, so daß die klare Lösung direkt angesaugt werden kann. Die Vorratsreservoire müssen etwa dem doppelten Volumen des Rührwerkes entsprechen.

Leitungen. Man verwendet gewalzte Kupferschienen von nahezu quadratischem oder flachem Querschnitt. Die flachen Schienen kühlen infolge ihrer größeren Oberfläche etwas besser ab, so daß sie stärker belastet werden können. Die Leitungsschienen legt man bei den Bädern entweder auf den oberen Badrand oder seitlich davon. Das erstere ist vorzuziehen, da die Elektrodenfortsätze dann

kürzer werden. In der Regel verwendet man Kupferschienen von 1 bis $1^1/_4$ Zoll (25 bis 30 mm) Stärke und 4 Zoll (100 mm) Breite. Eventuell erforderliche Biegungen und Krümmungen kann man an Ort und Stelle leicht anbringen, wenn man die Schienen auf dunkle Rotglut erhitzt.

Krane. Krane mit drei Motoren sind zwar teurer, aber solchen mit einem Motor vorzuziehen. Man verwendet in der Regel eine Spannweite von etwa 50 Fuß (etwa 15 m) bei einer Maximalbelastung von 10 Tonnen. Die Krane sind entweder mit nur einem verschiebbaren Flaschenzuge versehen, oder mit starren Konstruktionen und entsprechenden Führungen für die Elektrodengestelle und Hebevorrichtungen an beiden Enden. Letztere Ausführung der Krane ist teurer, arbeitet dafür auch schneller. Die Krane tragen einen getrennten Rahmen mit entsprechenden Haken, um die Elektroden zu heben. Die Anoden werden dann in der Nähe der Badwände unterhalb der Fortsätze gefaßt, während die Kathoden je nach der Form an verschiedenen Stellen gefaßt werden können.

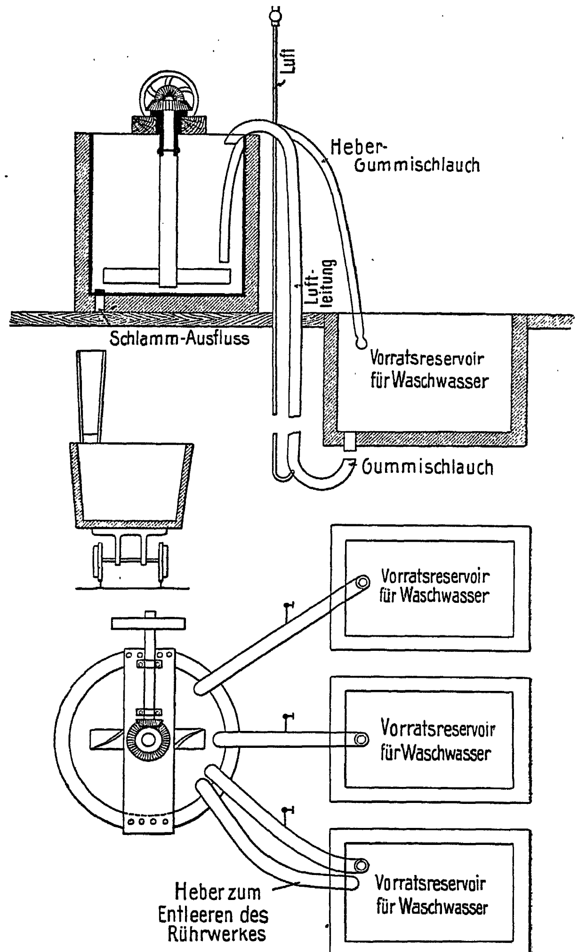


Fig. 55.

Die in Fig. 56 dargestellte Hebevorrichtung hat ihren Schwerpunkt zu nahe bei den Haken und entspricht nicht vollständig, doch stand in dem speziellen Falle nicht mehr Konstruktionshöhe zur Verfügung.

Im Bäderraume ist an beiden Enden ein reichlicher Raum von vielleicht 15 Fuß (4,6 m) Breite und darüber vorzusehen, einerseits für das Werksgleis, andererseits zum Vorbereiten der Elektroden.

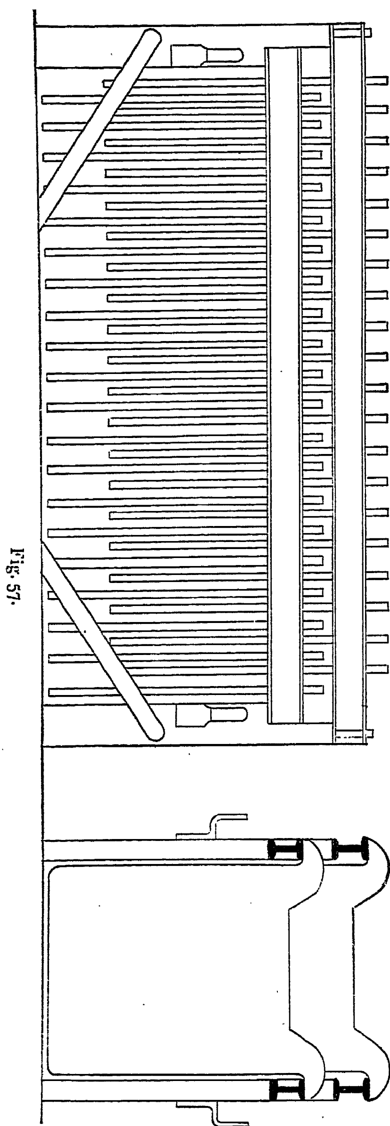


Fig. 57.

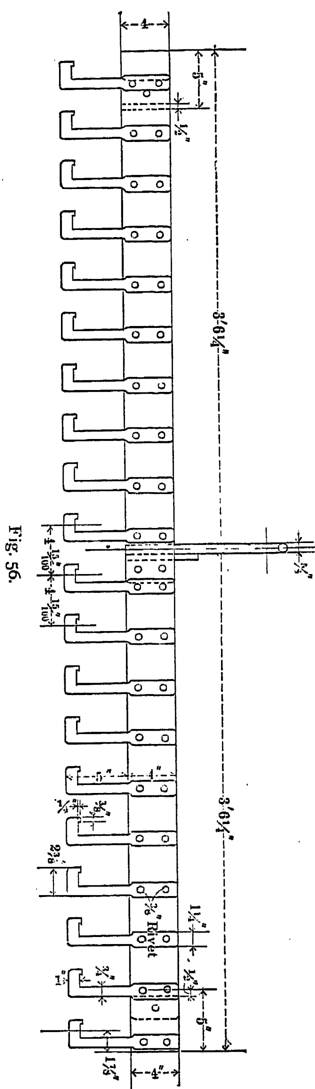


Fig. 56.

Hier steht eine Anzahl von Gestellen, in welchen die frischen Anoden schon in entsprechender Entfernung, wie sie in die Bäder kommen, aufgehängt sind. Die Anoden werden aus dem Schmelzraume durch einen Kran zugeführt, welcher gleichzeitig den Bäderraum und die

Werksbahn bedient. Ein Elektrodengestell, bei welchem auf möglichste Platzersparnis Rücksicht genommen ist, zeigt Fig. 57. Vor dem Heben des untersten Anodensatzes müssen die Doppel-**T**-Träger, auf welchen der obere Satz aufruhte, entfernt werden. Man kann in solchen Gestellen auch drei Sätze Anoden übereinander stapeln. Die Kathoden werden auf flache Karren gestürzt und, nachdem die Tragstangen herausgezogen wurden, zur Schmelzhütte gefahren.

Fußboden. In der Nähe der Bäder werden die Bretter des Bodenbelages nicht festgenagelt, um sie beim Reinigen oder Reparieren stets leicht entfernen zu können.

Verdampfer. Zum Eindampfen dünner Laugen hat man sowohl Holzbottiche als Blei- oder Kupferpfannen mit Dampfheizung verwendet. Keine dieser Vorrichtungen entspricht vollkommen. In Trail z. B. verwendete man eine Kupferpfanne, doch ging Kupfer in Lösung und kam ins Kathodenblei. Der Verfasser ist trotzdem der Ansicht, daß man Kupferkannen mit Erfolg verwenden kann, wenn man Vorkehrungen trifft, die ein Lösen des Kupfers verhindern. Es braucht zu diesem Zwecke nur metallisches Blei in dem Elektrolyten zu liegen und mit den kupfernen Pfannenwänden in Berührung zu sein. Das Kupfer kann dann infolge der vorhandenen Spannungsdifferenz von etwa 0,5 Volt nicht in Lösung gehen. Man kann auch einfach einen Bleibarren in den Verdampfer einhängen, diesen als Anode und die Pfanne als Kathode schalten; läßt man einen schwachen Strom hindurchgehen, so wird die Pfanne an den vom Elektrolyten benetzten Stellen mit einem dünnen Bleiüberzug versehen sein, so daß auch in diesem Falle kein Kupfer in Lösung gehen kann. Natürlich kann das am oberen Rande der Pfanne sich kondensierende saure Wasser Kupfer in Lösung bringen. Dem ist jedoch abzuhelfen, wenn man Bleibleche über die Pfannenränder hängt.

Hölzerne Bottiche sind für diesen Zweck nicht so gut verwendbar wie Bleipfannen, obwohl auch letztere nicht lange halten. Man kann ihre Lebensdauer verlängern, wenn man Bleibleche über die Seiten hängt, oder indem man auch hier, wie bei den Kupferpfannen, einen schwachen Strom von einem Bleibarren als Anode zur Pfannenwand als Kathode gehen läßt. Die Pfannenwand wird dann nicht geschwächt, sondern im Gebrauche eher dicker.

Zum Erhitzen der Lösung verwendet man am besten eine bleierne Dampfschlange. Deren Blei geht zwar langsam in Lösung, doch stört das nicht besonders. In Trail genügte bei einer Tagesproduktion von 20 Tonnen ein Verdampfer von 20 Zoll (etwa 0,5 m)

Tabelle 9f.

Nummer	1	2	3
Anlage	Consolidated Mining and Smelting Company of Canada, Trail, B. C.	United States Metals Refining Co., Grasselli, Indiana	Anlage in New Castle on Tyne
Derzeitige Tagesproduktion	etwa 80 Tons	etwa 85 Tons	Auf Verlangen der Besitzer keine Zahlen abgebbar.
Anzahl der Bäder	240	176	
Elektrolyt Gramm pro 100 ccm: *Pb*	6—7	7	
Elektrolyt Gramm pro 100 ccm: SiF_6	12—13	13	
Elektrodenabstand: Zoll	$4^3/_8$	$4^5/_8$	
Elektrodenabstand: cm	11,1	11,7	
Stromdichte Amp. pro: Quadratfuß	16	12—15	
Stromdichte Amp. pro: qm	172	130—162	
Aktive Anodenfläche: Zoll	$26 \times 30^1/_2$	36 × 39	
Aktive Anodenfläche: cm	66 × 77,5	91 × 99	
Anodengewicht: Pfd	350	400	
Anodengewicht: kg	159	181	
Badspannung in Volt	0,30	0,38	
Prozente Anodenabfall	15 und weniger	25, reduzierbar auf 15	
Kathoden	zwei Sätze für jeden Anodensatz	zwei Sätze für jeden Anodensatz	
Kathodengewicht: Pfd.	150	150—175	
Kathodengewicht: kg	68	68—79	
Anoden pro Bad	20	28	
Bäderanordnung	Kaskadensystem	Walker-System	
Schlammverarbeitung	Laugung mit Schwefelnatriumlösung, Schmelzen des Rückstandes auf Güldisch-Silber nach Oxydation der Sulfide	Schmelzen auf Schlacke, Stein und Güldisch-Silber	
Kraftquelle	Wasser	Dampf	
Innenmaße der Bäder: Zoll	$84^1/_2 \times 30 \times 44$	132 × 30 × 43	
Innenmaße der Bäder: m	2,15 × 0,76 × 1,12	3,35 × 0,76 × 1,09	
Generator	3500 Amp. 60—110 Volt	4500 Amp. 60 Volt	

Tiefe, 8 Fuß (etwa 2,5 m) Breite und 10 Fuß (3 m) Länge, um alle Waschwässer zwischen 2 bis 10 ^{0} Bé. auf 20 ^{0} Bé. einzuengen. Man muß berücksichtigen, daß durch das Herausheben des Schlammes an und für sich das Volumen des Elektrolyten in den Bädern vermindert wird, und da zum Schluß der Schlamm naß zur Weiterverarbeitung kommt, so muß man das Volumen des im Schlamm noch enthaltenen Waschwassers bei der Berechnung der zu verdampfenden Wassermenge in Berücksichtigung ziehen. Außerdem verdampft etwas Wasser direkt aus den Bädern. Der Verfasser schätzt die bezügliche Menge auf etwa 2,2 Kubikfuß (62 Liter) pro Tonne Tagesproduktion.

Man sollte, um Verluste durch Verflüchtigung zu vermeiden, wenn möglich, die konzentrierteren Waschwässer direkt den Bädern zusetzen und nur die dünneren Lösungen eindampfen. Der Verfasser glaubt, daß man bei sorgfältigem Auswaschen der Schlämme durch Dekantation ganz um ein Eindampfen von Waschwässern herumkommen könnte. In der Tat wurde in Trail zuerst auf diese Weise gearbeitet, und hatte man da die nachstehenden Säureverluste:

3. August bis 16. September 1903	13,8 Pfund (6,25 kg) SiF_6 pro Tonne Blei,
16. September bis 6. Oktober 1903	7,7 „ (3,50 kg) SiF_6 „ „ „

Ein Teil dieser Verluste entfiel auf Absorption von Lauge durch die Bäder und auf Tropfverluste, für deren Vermeidung noch keine Vorkehrungen getroffen waren.

Der Verfasser glaubt, daß man bei einer gut eingerichteten Waschanlage nicht mehr Waschwasser erhalten wird, als zum Ersatz des verdampfenden Wassers aus den Bädern erforderlich ist. Genaue Bestimmungen über die Menge des aus den Bädern verdampfenden Wassers liegen wohl noch nicht vor, da es schwer ist, in den Raffinerien solche durchzuführen. Es gibt übrigens einen Weg, um durch Rechnung zu halbwegs verläßlichen Zahlen zu gelangen. Nehmen wir die Badspannung mit 0,3 Volt an, so haben wir dann ein Maß für die dem Elektrolyten zugeführte Wärmemenge. Diese hält den Elektrolyten im Mittel auf 30 ^{0} C. bei einer durchschnittlichen Temperatur des Bäderraumes von 17,5 ^{0} C. Ein großer Teil der Abkühlung des Elektrolyten ist jedenfalls auf Verdampfung zurückzuführen. Nimmt man an, daß nur 50 $^0/_0$ auf Verdampfung entfallen, so würde dies 2,2 Kubikfuß (62 Liter) pro Tonne Tagesproduktion entsprechen. Nimmt man an, daß die Kühlluft (also in

diesem Falle die Luft im Bäderraume) mit Wasserdampf gesättigt ist und an der Oberfläche des Elektrolyten zu $^3/_4$ gesättigt wird, so erhält man nach den Tabellen von Hausbrand[1]) die nachstehenden Werte:

Lufttemperatur	Wassertemperatur	Verdampfung	Erwärmung
15 °	30 °	65 %	35 %
20 °	30 °	60 %	40 %

Die von dem Verfasser angenommene Zahl von 50 % läßt also noch Spielraum für Wärmeverluste durch die Seitenwände der Bäder. Außerdem ist die Luft im Bäderraum lange nicht mit Wasserdampf gesättigt, sondern kann man diese Annahme nur als einen Ausnahmefall ansehen.

Man könnte also bei sorgfältigem Waschen der Schlämme alle bezüglichen Waschwässer und vermutlich auch die sonst noch gebrauchten für den Ersatz der Verdampfverluste unterbringen.

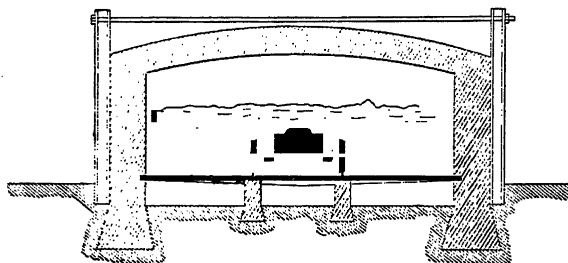


Fig. 58.

Bei gewöhnlichem Rohblei nimmt der nasse Schlamm nach dem Abnehmen von den Anoden rund das halbe Volumen des ursprünglichen Rohmetalles ein.

Kraftanlage. In dieser Beziehung ist nichts Besonderes zu bemerken, und können aus anderen Quellen jedenfalls bessere Unterlagen erhalten werden. Bei der Aufstellung der Raffinierkosten wird gewöhnlich Kraftlieferung von einem getrennten Unternehmen angenommen, so daß in dem Kraftpreis schon sämtliche Kosten, inklusive Amortisation und Verzinsung der Kraftanlage, enthalten sind.

Trocknen des Schlammes. In Trail wird der Schlamm in flache Wagen gefüllt und in einen gemauerten, warmen Ofen gefahren, wo er bis zum Trocknen bleibt. Beim Stürzen des getrockneten Schlammes in gemauerte Behälter entzündet er sich von selbst und röstet ab.

Man kann den Schlamm auch auf einer eisernen Unterlage oder in Bleipfannen von unten erhitzen. Der in Fig. 58 dargestellte Apparat dürfte für den vorliegenden Zweck gute Dienste leisten.

1) Hausbrand, Evaporating, Condensing and Cooling Apparatus, S. 327.

Die Hitze kann man so einstellen, daß der Schlamm entweder nur getrocknet oder auch geröstet wird. Auch zum Rösten mit Schwefelsäure kann die gleiche Anordnung dienen.

Schlammschmelzen. Für das Schmelzen und Raffinieren von Güldisch-Silber verwendet man mit Rücksicht auf die erforderlichen hohen Temperaturen am besten mit Magnesia ausgekleidete Flammöfen. Alle Arten von Tiegeln, einschließlich solcher aus Graphit, wurden von den in Frage kommenden Mischungen sehr rasch angegriffen. Am besten halten noch mit Ton ausgekleidete Graphittiegel. Für das Verschmelzen von Schlamm auf Stein und Schlacke oder auch auf Metall, Stein und Schlacke leisten auch eiserne Gefäße ganz gute Dienste, wenn sie auch von der Schlacke etwas angegriffen werden. Die in Fig. 59 dargestellten Gefäße sind zwar im Betriebe noch nicht erprobt worden, doch ist zu erwarten, daß sie sich gut bewähren würden, da das Metall und der Stein bei den in Frage kommenden mäßigen Temperaturen nur wenig auf das Eisen einwirken.

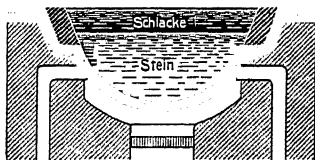


Fig. 59.

Schmilzt man Schlamm ein, aus welchem Kupfer, Antimon und Arsen schon auf nassem Wege entfernt worden ist, so muß man aus dem Bleisulfat des Schlammes und zugesetzter Kieselsäure eine Silikatschlacke bilden. Man kann in diesem Falle in Tiegeln schmelzen, da man keine Raffinieröfen benötigt.

Schlammlaugerei. Die Behandlung der Schlämme mit Eisenoxydsulfat usw. kann in verbleiten Rührwerken vorgenommen werden. Die Lösung kann nach dem Absetzen abgehebert werden. Das Auswaschen des Rückstandes kann entweder durch Dekantation erfolgen, oder man drückt die Lösung mittels verbleiter Montejus durch Filterpressen. Zurzeit werden Filterpressen mit gutem Erfolge angewendet.

Die Laugung mit Flußsäure kann in gleicher Weise erfolgen. Wäscht man durch Dekantation, so braucht man größere Wascheinrichtungen, als wenn Preßkuchen zur weiteren Verarbeitung kommen. Ist Flußsäure im Überschuß verwendet worden, so wird der unlösliche Rückstand flockig und bleibt leichter in Schwebe. In solchem Falle ist also Mischung mittels eingeblasener Luft mit Erfolg verwendbar. Gelegentlich muß man den Laugen metallisches Antimon zusetzen, um in Lösung gegangenes Silber zu fällen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn der Schlamm an der Luft oxy-

diert wurde. Man kann dann Antimonbrocken auf den Boden des Reservoirs legen. Noch besser ist es, das Antimon an Kupferdrähten einzuhängen.

Die Filtration der Antimonfluoridlösung geht gut von statten, doch hat die Lösung auf alle Metalle, Blei vielleicht ausgenommen, stark korrodierende Wirkungen, so daß man für die Filter nur Holz verwerten kann. Die Filtertücher läßt man auf durchlochten Bleiblechen oder mit Kanälen versehenen Holzunterlagen aufruhen.

Das Rösten des Bleikupfersteines und dessen Laugung mit Eisensulfat, Kupfersulfat und freier Schwefelsäure ist analog der Herstellung von Kupfervitriol aus Kupferstein und Schwefelsäure. Gut ausprobierte Verfahren und Apparate hat O. Hofmann in „The Mineral Industry" VIII, S. 189, und X, S. 231, beschrieben. Die Zerkleinerung des rohen Steines bis auf 50 Maschen Korngröße erfolgt in Kruppschen Kugelmühlen, das Rösten im zweietagigen Pearce-Ofen; das Wiedermahlen geht leicht vor sich, ist aber von Hofmann nicht näher beschrieben.

Die Laugung nimmt man in hölzernen Rührwerken von 12 Fuß (rund 3,6 m) Durchmesser und 6 Fuß (rund 1,8 m) Höhe vor. Als Rührer dient ein Eichenbalken von 12 Zoll (0,3 m) im Quadrat. In der Mitte des Bodens ist ein hölzerner, abgestumpfter Kegel aufgesetzt, der 7 Fuß 6 Zoll (2,3 m) unteren, 5 Fuß 3 Zoll (1,6 m) oberen Durchmesser und 17 Zoll (0,43 m) Höhe mißt. Der Kegel ist mit Sand ausgefüllt und soll verhindern, daß der Stein gegen die Mitte des Rührwerkes gezogen wird. Nach durchgeführter Laugung rinnt das Gemisch in Druckgefäße und wird von da durch hölzerne Filterpressen gedrückt. Filterkammern aus Hartblei dürften übrigens vorzuziehen sein.

Die Lauge ist dann noch schwach sauer und wird durch Verrühren mit etwas Stein in einem tiefen Reservoir unter Lufteinblasen neutralisiert. Es wird dadurch Eisen, Arsen, Antimon usw. entfernt. In dem vorliegenden Falle ist übrigens die Gegenwart von Eisenoxydulsulfat erwünscht. Man neutralisiert daher nur so weit, um Arsen, Antimon, Wismut und Kieselsäure zu fällen, ohne die eisenhaltige Lösung zu oxydieren.

Elektrolytische Antimonbäder. Man verwendet mit Blei ausgekleidete und gut gestrichene Holzwannen, die sich gut bewähren. Vermutlich dürften mit Schwefel getränkte Betonbäder noch bessere Resultate geben. Die Lösung wird mittels einer Bleischlange, durch die Wasser geleitet wird, und die mit einem langen Kautschukschlauch angeschlossen ist, gekühlt.

Als Anoden verwendet man für die Antimonfällung Weichbleistäbe von etwa $^3/_8$ Zoll (9,5 mm) Durchmesser, die in zwei oder drei Lagen Musselin eingeschlagen sind. Sie hängen in Abständen von 3 Zoll (76 mm) von den kupfernen Zuleitungsschienen herunter. Letztere können mit Blei oder Gummi überzogen werden. In letzterem Falle muß natürlich der Gummi an den Kontaktstellen ausgeschnitten werden.

Die Kathoden bestehen aus Kupferblech, welches zur leichteren Entfernung des Niederschlages etwas eingefettet wird. Diese Kathoden haben insofern einen kleinen Übelstand, als bei genügendem Einfetten das Antimon zwar gut abgeht, aber auch leicht ein Teil ins Bad fällt, da der Niederschlag abblättert. Sind hingegen die Kathoden nicht genügend eingefettet, so muß man sie beim Abnehmen des Antimons hin und her biegen. Es ist übrigens nicht notwendig, das Antimon jedesmal vollständig abzunehmen. Ins Bad fallende Stücke kann man leicht wieder herausholen. Am besten arbeitet man mit einer Stromdichte von 15 Amp/Quadratfuß (rund 160 Amp/qm) bei 2,9 bis 3 Volt Badspannung und einem Elektrodenabstand von etwa 4 Zoll (rund 100 mm) von Mitte zu Mitte. Natürlich können diese Bedingungen auch etwas abgeändert werden.

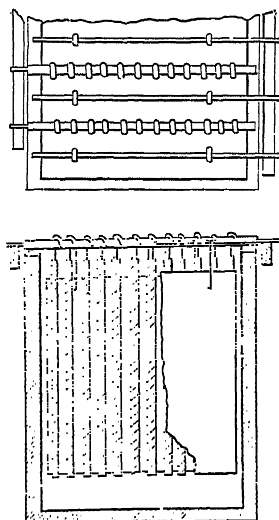


Fig. 60.

Das Einschlagen der Anoden erfolgt mit diagonal angelegten Musselinstreifen, die man an den Enden mit Schnüren oder elastischen Bändern um die Anoden festbindet. Ein Eintrocknen der Anoden mit anhaftender Säure ist zu vermeiden, da sonst der Stoff rasch zerfressen wird; zu hohe Konzentration der Lösungen oder ein zu hoher Schwefelsäuregehalt hat die gleichen unangenehmen Folgen. Am besten hält man die Anoden möglichst lange ununterbrochen in Betrieb und füllt die Bäder beim Ausschalten mit Wasser. Der Anodenabfall wird natürlich samt Tüchern und allem wieder in den Bleischmelzofen geworfen. Da die Antimonerzeugung relativ klein ist, so muß man jede Elektrode einzeln behandeln und bedient sich dazu einer an der Langseite der Bäder vorgesehenen Laufkatze. Die Form der Bäder ist aus Fig. 60 ersichtlich.

Elektrolyseure für Eisenoxydsulfatlösung. Die chemischen und elektrochemischen Verhältnisse bei der Erzeugung von Ferri-

Tabelle 92.

Nummer		1	2	3	4	5
Zusammensetzung des Diaphragmas		Holz und Asbest	Holz und Asbest	Blei und Asbest	geschwefelter Asbest	geschwefelter Asbest
Zeit		Sept. 1903	1905 — 1906	Juni 1906	1906	1906
Elektrodenabstand	Zoll	3	3 1/2	4 1/2	3 3/4	3 3/4
	cm	7,6	8,9	11,4	9,5	9,5
Stärke des Diaphragmas		5/8 zölliges Holz, gebohrt, Löcher mit Asbest gefüllt	3/4 zölliges Holz, gebohrt, Löcher mit Asbest gefüllt	Bleiblech, 2 1/2 Pfd. pro Quadratfuß, Asbestpapier als Zwischenlage	1/4 zölliger geschwefelter Asbest	1/4 zölliger geschwefelter Asbest
Durchmesser der Löcher	Zoll	1/2	3/4	3/8	—	—
	mm	12,7	19	9,5	—	—
Abstand der Löcher von Mitte zu Mitte	Zoll		1 1/2	3/4		
	mm		38	19		
Größe der Kammern	Zoll	18 × 13 × 3	33 × 60	3 3/4 × 29 1/2 × 12 1/2	33 × 23	33 × 23
	cm	45,7 × 33 × 7,6	84 × 152	9,5 × 75 × 31,7	84 × 58	84 × 58
Anzahl Kammern		11	23	3	7	7
Aktive Kathodenfläche	Quadratfuß	13,8	260	3,33	24	24
	qm	1,28	24,15	0,31	2,22	2,22
In Lösung Prozent	H_2SO_4	3	3	5,5	4 — 5	
	Fe	4	4	3,5	4	4 — 5
	Cu	3	3	3,75	3	
Temperatur Grad C.		28 — 41	40 — 50	62	40 — 50	44
Amp.		90 — 100 / 115	2000	33 / 8	200 — 240	140
Volt		1,6 — 1,5 / 2,25	2,0	1,7 / 1	2,4 ?	1,6
Amp. pro	Quadratfuß	7,25 — 6,5 / 8,3	7,7	/ 10,0	8,3 — 10	5 — 8
	qm	78 — 70 / 90	83	/ 108	90 — 108	54 — 86
Kohlensorte		Amorphe Kohle	Graphit	Graphit	Graphit	Graphit
Bemerkungen		Blanke Anoden, ohne Polarisation bewegt. / Polarisierte, feststehende Anoden.	Keine Polarisation. Undichtigkeiten im Apparat. Schlechte Stromausbeute.	Normale Bedingungen für Stromstärke und Spannung.	Behandlung von Kupferschlamm.	Behandlung von Bleischlamm. Kieselsäure in Lösung und Anoden später polarisiert.

sulfat sind schon an anderer Stelle besprochen worden. Bei der Herstellung der Elektrolyseure kann man nachstehende Arten von Diaphragmen verwenden: Paare von gelochten Bleiblechen, mit Asbestpapier oder Asbestpappe dazwischen; gelochte Holzbretter, deren Löcher mit Asbestpfropfen ausgefüllt sind; gehärtete Asbestpappe. Alle diese Ausführungen geben ziemlich gleichwertige Resultate. Vom elektrochemischen Standpunkt ist das Bleidiaphragma das beste, da man die Löcher in das Blech ziemlich groß machen kann und diese Diaphragmen daher einen niederen Leitungswiderstand haben; mechanisch sind die gehärteten Asbestpappen am widerstandsfähigsten.

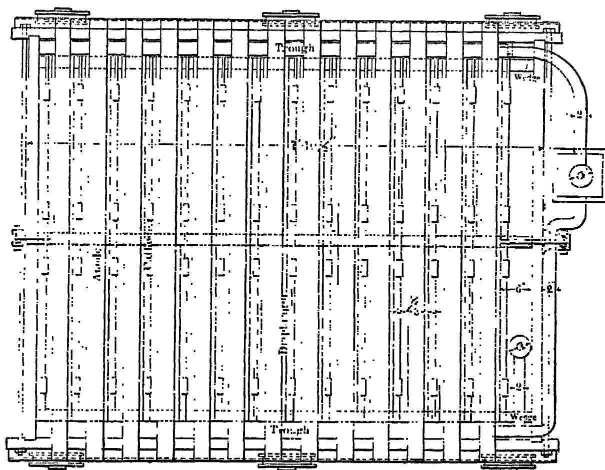


Fig. 61.

Der Widerstand der einzelnen Ausführungen wurde nicht genau bestimmt, doch gibt Tabelle 92 über verschiedene in Betrieb gehaltene Ausführungen recht interessante Aufschlüsse.

Bei allen Versuchen, mit Ausnahme von Nr. 2, wo der Apparat im Innern undicht war, waren die Stromausbeuten sehr hohe.

Fig. 61 zeigt ein Bad für 3500 Amp. Die Kathodenschienen laufen in der Längsrichtung quer über die Badmitte, und sind die Kathoden in jeder Abteilung auf beiden Seiten angeschlossen. Die Anoden bestehen aus Stäben von Achesongraphit von 1 Zoll (25 mm) Durchmesser und stehen Mitte von Mitte $1^1/_2$ Zoll (rund 37 mm) voneinander. Die Anoden sind in eiserne Rinnen eingesetzt und darin mit Blei vergossen, was einen ganz guten Kontakt gibt. Bezüglich der Kathoden aus Kupferblech, der Zuleitungsschienen und der Verbleiung der Bäder ist nichts Besonderes zu bemerken. Die

Zirkulation der Anodenlauge zwischen den einzelnen Kammern, sowie der Kathodenlauge, welche frei um die Anodenkästen strömt, ist eine ziemlich rasche und wird durch zwei getrennte Saugpumpen bewirkt. Fig. 62 erläutert die Art der Zirkulation.

Die Bäder sind kontinuierlich im Betrieb. Die Anoden- und Kathodenlauge wechseln in ihrer Zusammensetzung nicht, und wird durch Zuführen stets frischer Lösung die Konstanz in der Zusammensetzung aufrecht erhalten. Die einfließende Lösung enthält etwa 3 % Kupfer und 5 % Eisen als Oxydul neben 2 bis 5 % Schwefelsäure. Die Kathodenlauge enthält etwa 0,75 % Kupfer und die gleiche Menge an Eisen als Oxydul und Säure.

Das Niveau der Kathodenlauge ist um etwa $1/2$ Zoll (rund 12 mm) höher, als jenes der Anodenlauge. Diese Niveaudifferenz hängt von dem Diaphragma ab. Infolge des konstanten Zulaufes von frischer Lösung fließt die Kathodenlauge in schwachem Strom

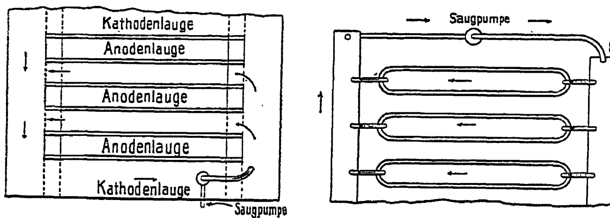


Fig. 62.

oder diffundiert zur Anode. Die Anodenlauge hat so ziemlich den gleichen Gehalt an freier Säure und Kupfer, wie die Kathodenlauge, enthält aber nur 0,8 bis 1,0 % Oxyduleisen, den Rest des Eisens als Oxyd. Es läuft also konstant die fertige Eisenoxydsulfatlauge durch ein dafür bestimmtes Überlaufrohr ab.

Beim Zusammensetzen der Bäder ist besonders darauf zu achten, daß im Innern keine undichten Stellen das Vermischen von Anoden- und Kathodenlauge ermöglichen. Man vermeidet diese Schwierigkeiten, wenn man zunächst die aus verschiedenen Brettern zusammengesetzten Diaphragmen verfalzt. Die Bretter stecken in zwei Seitenrahmen. Diese dichtet man gegen die Distanzhölzer mit Asbestschnur ab, die man vor dem Einsetzen der Diaphragmen mit Holznägeln befestigt. Das Ganze wird dann, entsprechend Fig. 63, durch Endkeile zusammengepreßt.

Für die Zirkulation der Lösungen genügt es, wenn diese um etwa 3 Zoll (rund 75 mm) gehoben werden.

Die Heber für die Speise- und Ablaufleitungen können eher Umstände machen. Man muß sie, entsprechend Fig. 64, am Scheitel

mit kleinen Röhrchen versehen, um hineingekommene Luft absaugen zu können.

Die Zuleitung zu den Anoden erfolgt durch eine über die Mitte des Anodenrahmens gelegte Kupferschiene, welche direkt über der Zuleitungsschiene für die Kathoden liegt. Die starken Kupferdrähte sind direkt in die Bleivergüsse der Anoden eingesetzt. Es ist dann natürlich eine flexible Verbindung der Anodenschiene mit der äußeren Stromzuleitung erforderlich.

Die Anodenlauge ist spezifisch etwas schwerer als die Kathodenlauge. Dafür kann durch entsprechende Wärmezufuhr zur Anodenlauge Ausgleich geschaffen werden, so daß das besonders bei tiefen Bädern vorhandene Bestreben zum Mischen der Laugen vermindert wird.

Die erforderliche Bleiheizschlange liegt in einem der Anodengerinne an der Seite der Bäder. Ein $1^1/_2$zölliges Bleirohr von 6 Fuß (1,8 m) Länge genügt für ein großes Bad.

Fig. 65 zeigt ein kleineres Bad für 250 Amp. Die gehärteten Asbestdiaphragmen messen 38 × 25 Zoll (etwa 1 × 0,65 m). Vergrößert man die Diaphragmen auf 40 × 40 Zoll (1,05 × 1,05 m) und vergrößert die Anzahl der Kammern, so kann man leicht zu Bädern für 2000 oder 3000 Amp. kommen. Die Diaphragmen werden in der Weise hergestellt, daß man Schwefelpulver in gleichmäßiger Schicht auf eine $^1/_4$ Zoll (6,5 mm) starke Asbestpappe siebt, und zwar benötigt man $^1/_4$ Pfund Schwefel pro Quadratfuß (rund 1,25 kg pro Quadratmeter) bei Asbestpappe der genannten Stärke. Man schiebt dann die Pappe in einen Ofen, der durch ein Ölbad auf 120 bis 140 ^{0} C. erhitzt ist, und läßt sie 1 bis 2 Stunden darin, bis aller Schwefel geschmolzen und eingesogen ist. Die Tafeln werden dann herausgenommen, abgekühlt, auf der anderen Seite mit der gleichen Menge Schwefel bestreut und wieder erhitzt. Die Tafel wird dann auf einer vollständig ebenen Unterlage auskühlen gelassen und gibt ein hartes, etwas elastisches und wasserdichtes Material.

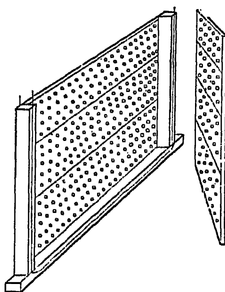


Fig. 63.

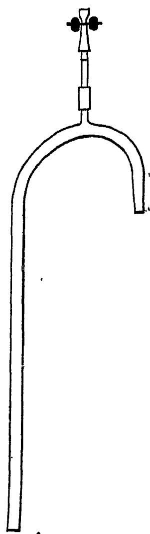


Fig. 64.

Bevor man die Diaphragmen in die Elektrolyseure einsetzt, muß man sie etwa zwei Wochen in sehr verdünnte Schwefelsäure legen, da sie sich im Anfang etwas ausdehnen. Anderenfalls würden

sie sich im Bade werfen. Das Zusammensetzen und Abdichten erfolgt in gleicher Weise, wie schon vorstehend für Holzdiaphragmen beschrieben. Bei diesen Diaphragmen und guter gegenseitiger Ab-

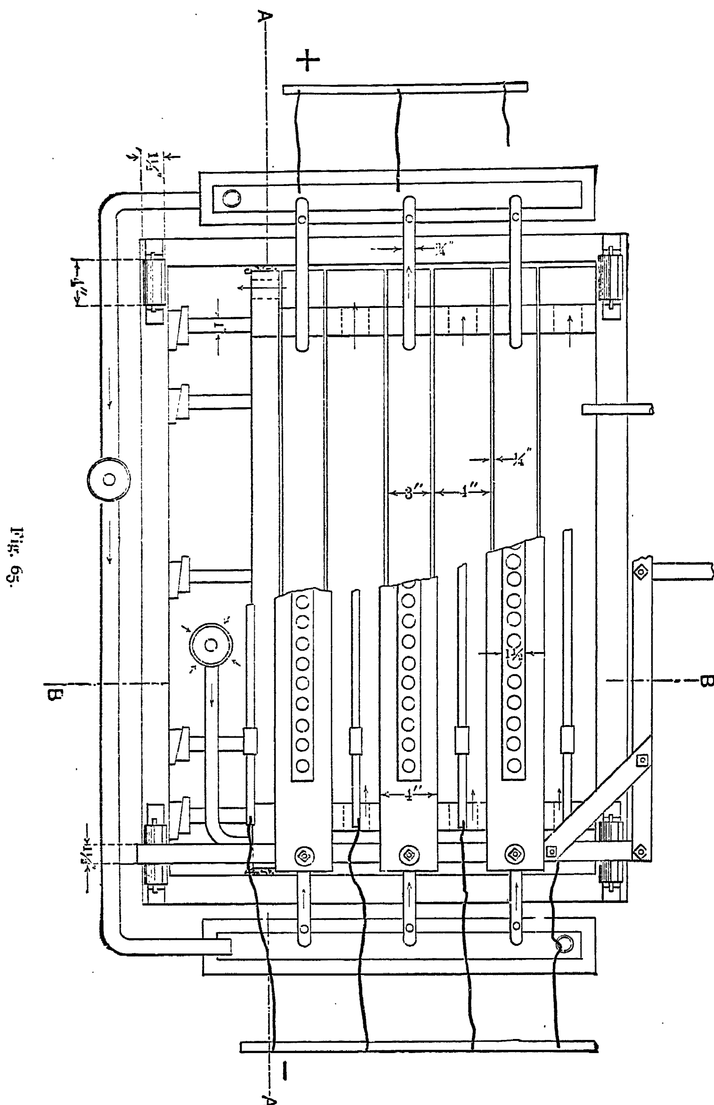


Fig. 65.

dichtung tritt innerlich kein Mischen von Anoden- und Kathodenlauge ein, selbst wenn zwischen diesen eine ganz beträchtliche Niveaudifferenz besteht. Um den Zufluß von der Kathodenseite zu den Anoden zu ermöglichen, muß man bei Verwendung dieser Diaphragmen kleine Heber verwenden.

An Vorratsgefäßen zum Füllen der Bäder ist ein für 36 bis 38 Stunden genügendes Volumen vorzusehen, ebenso ein tiefgelegenes Reservoir, welches die in dieser Zeit abfließende Lauge aufnehmen kann. Der Eisengehalt der Lösung soll nicht unter 5 % betragen und kann wohl auf 6 bis 7 % gehen, obwohl mit letzteren Konzentrationen noch nicht gearbeitet wurde. Die abfließende Lauge soll 0,8 bis 1 % Eisen als Oxydul, den Rest als Oxyd enthalten. Bei 50 g Gesamteisen im Liter erzeugt man mit 1000 Amp. rund 45 Kubikfuß (1274 Liter) Lauge pro Tag mit 10 g Eisen als Oxydul im Liter.

Die elektrolytischen Bäder zur Fällung von Kupfer aus Sulfatlösungen mit unlöslichen Anoden und ohne Verwendung eines Diaphragmas erfordern keine weitere Beschreibung. Man kann bei der Ausführung des Ferrisulfatverfahrens, und wenn die Schwefelsäure nicht sehr billig ist, zunächst mit Stein neutralisieren und dann mit Bleianode elektrolysieren, bis einige Prozente freie Schwefelsäure erreicht sind.

Betrieb und Kosten der Raffinerie. Die Arbeiten im Bäderraume können so eingerichtet werden, daß am Sonntage und bei Nacht nur wenig Arbeiten nötig sind.

Die täglich vorzunehmenden Arbeiten erstrecken sich auf das Beschicken und Entleeren der Bäder, Bezeichnen der Kathoden und deren Einsetzen. Man rechnet dabei in der Regel auf einen Satz Anoden zwei Sätze Kathoden. Das Auswechseln der Kathoden ist zwar eine einfache Arbeit, erfordert aber einige Sorgfalt nach der Richtung, daß beim Herausheben nicht Schlamm von den Anoden abgestreift wird. Außerdem muß man die neuen Kathoden infolge ihrer großen Biegsamkeit behutsam einsetzen. Die an früherer Stelle beschriebenen Stahlkathoden sind leichter zu manipulieren und geben bessere chemische und elektrische Resultate. Diese Kathoden sind von eingenuteten Holzstreifen eingefaßt, die man aus der in Tafel 7 wiedergegebenen Photographie entnehmen kann. Derzeit sind aber solche Stahlkathoden nicht in Gebrauch. Vertiefungen an den Kanten der Kathodenplatten können den gleichen Dienst wie die Holzstreifen leisten [1]).

Zum Auffinden von Kurzschlüssen im Bade muß man dieses mit einem Voltmeter durchprüfen und kurzgeschlossene Platten herausheben und gerade strecken.

In Trail B. C. wurden zuerst die Kathoden herausgenommen, dann die Anoden gehoben, der Schlamm mit einem Wischer ab-

---

1) Elliott und Kishner, Amerik. Pat. 683283 vom 12. Oktober 1901.

gestreift und mit Wasser gespült. Man kann auch die ganze Badladung an Anoden in ein besonderes Gefäß einhängen, mit dem Wischer zwischen die Platten fahren, um den Schlamm aufzulockern, und dann mit einer Wasserbrause abspülen. Die bezüglichen Manipulationen sind ganz einfach, doch dürfte der in Fig. 54 dargestellte, aber noch nicht in Gebrauch stehende Apparat, noch bessere Resultate ergeben. Mit diesem Apparate kann man eine ganze Bäderladung auf einmal behandeln, worauf man mit einem Satze von Spülrohren abspritzt.

Sobald die Anoden aus dem Bade gehoben sind, wird die Zirkulation in demselben dadurch unterbrochen, daß man den Überlauf des höher stehenden Bades mit dem Einlaufe des nächst niedrigen durch einen Schlauch verbindet. Die klare Lösung wird aus dem Reservoir in ein längs der Bäder laufendes Gerinne abgehebert, durch welches sie in das Vorratsreservoir läuft. Der Arbeiter steigt dann mit Gummischuhen in das Bad und schaufelt den Schlamm in Fässer. Diese Art des Arbeitens ist jedoch umständlicher und weniger vollkommen als wenn man den Schlamm in einen Faßwagen neben dem Bade absaugt. Jedenfalls muß der Bottich vor dem Einfüllen der frischen Lösung ganz rein sein, widrigenfalls der zurückgebliebene Schlamm aufgewirbelt wird und durch Verunreinigung der Kathoden recht stört. Es ist übrigens zu bemerken, daß man das Bad nicht nach jedem verarbeiteten Anodensatze zu reinigen braucht, da der ganze oder der weitaus größte Teil des Schlammes bei nicht zu unreinen Rohbleisorten mit dem Anodenabfalle herausgehoben wird. In der Regel verändert die Anode während ihrer ganzen Verarbeitung kaum ihr Volumen. Zur Füllung des Bades wird einfach von dem oberen Vorratsbassin eine Schlauchverbindung hergeführt und die Lösung mittels eines Hebers oder durch Öffnen eines Hahnes eingelassen. Hierauf wird die temporäre Verbindung für den Umlauf des Elektrolyten um das in Reinigung begriffene Bad wieder gelöst.

Die Kathoden werden am besten durch Abspülen mit warmem oder heißem Wasser gewaschen, eventuell auch durch Eintauchen in ein mit Waschwasser gefülltes Gefäß. Wenn das Waschwasser immer von neuem verwendet wird, bis es die Stärke des Elektrolyten erreicht, so hat man natürlich einen Verlust an Lösung, da nicht alles abtropft.

Die für das Benetzen der Kathoden erforderliche Lösungsmenge schwankt natürlich mit der Dicke und Rauheit der Kathoden. Bei den in den Tafeln 2 u. 3 dargestellten Mustern war die in Tabelle 93 erforderliche Flüssigkeitsmenge notwendig. Aus der gleichen Tabelle

sind die entsprechenden Säureverluste pro Tonne und die Kathodengewichte pro Flächeneinheit zu entnehmen.

Tabelle 93.

Nr.	Gewicht pro		Lösung an der Kathode	Säureverlust SiF_6 pro Tonne Blei		Derzeitiger Verlust SiF_6		Bemerkungen
	Quadratfuß Pfund	qm kg	Prozent	Pfund	kg	Pfund	kg	
2	28,8	140	0,5	1,66	0,75	0,83	0,38	Durchschnittliche Kathode.
4	22	107	0,39	1,33	0,60	0,67	0,30	Desgl.
5	16	78	0,36	1,20	0,54	0,60	0,27	Abnormale Kathode.
6	1,1	54	0,22	0,76	0,34	0,38	0,17	Desgl., schlecht benetzt.

Der derzeitige Verlust, wenn man die Kathoden zunächst abwäscht und das Waschwasser immer wieder verwendet, bis es die Konzentration des Elektrolyten erreicht hat, ist nur halb so groß, als wenn man die Kathoden einfach abtropfen läßt. Bei $7^1/_2$ Cents pro Pfund (rund 70 Pfg. pro Kilogramm) SiF_6 ist die größtmögliche Ersparnis so gering, daß sich eine systematischere Art des Auswaschens nicht bezahlt machen würde. Die Menge an Waschwasser, welche auf diesem Wege den Bädern wieder zugeführt wird, entspricht der Menge, die beim Ausheben der Kathoden haften bleibt. Es ist also kein Eindampfen der Waschwässer erforderlich.

Die Oberfläche des Anodenabfalles beträgt nur ein Drittel bis zur Hälfte der beiden Kathodensätze, die aus einer Anodenfüllung hergestellt werden. Außerdem ist die Oberfläche des Anodenabfalles glatter. Die Säureverluste durch anhaftende Waschwässer betragen also nur etwa 30 bis 40 $^0/_0$ derjenigen an den Kathoden.

Der Säureverlust in gut gewaschenem Schlamme hängt auch etwas von der Schlammenge ab. Für eine durchschnittliche Zusammensetzung des Rohbleies (96 bis 97 $^0/_0$ *Pb*) wird der Säureverlust im Schlamme 2 Pfund (rund 0,9 kg) SiF_6 pro Tonne Blei nicht übersteigen. Der Gesamtverlust an SiF_6 an den aus dem Bade herausgehobenen Materialien wird also 3,1 Pfund (1,4 kg) pro Tonne nicht übersteigen. Muß man die Waschwässer eindampfen, was aber nicht unbedingt erforderlich ist, so ist dadurch Gelegenheit zu weiteren Säureverlusten gegeben.

Der Anodenabfall und die Kathoden werden in der Regel durch den Kran direkt zu den Schmelzkesseln gebracht und in diese gestürzt, wobei natürlich zunächst die Zuleitungsstangen an den Kathoden herauszuziehen sind.

Sollen mehrere Bäder während des Reinigens aus dem elektrischen Stromkreise ausgeschaltet werden, so genügt dafür ein kleiner

Kupferblock und eine Klammer. Zum Ausschalten eines einzelnen Bades legt man Kupferstangen quer über das Bad, so daß sie auf den beiderseitigen Stromzuleitungen aufliegen. Manchmal kann man die Kathodenträger dazu verwenden, aber in der Regel sind diese zu kurz, und muß man einzelne Kupferschienen von besonderer Länge für diesen Zweck bereit halten.

Der Aufseher im Bäderraume hat ein an einem Riemen befestigtes Voltmeter um den Hals gehängt, so daß dieses eben vor ihm liegt. Die Zuleitungen laufen in zwei freie metallische Enden aus. Mit je einer der Kontaktleitungen in jeder Hand kann die Spannung an den Kathoden rasch abgelesen werden. Sind Kurzschlüsse vorhanden, so werden sie mit Kreide bezeichnet und entweder durch leichtes Bewegen oder erforderlichenfalls durch Herausheben und Strecken der Kathoden beseitigt.

Der Schlamm wird entweder durch Dekantation oder durch Abpressen in Filterpressen gewaschen. Die Resultate, welche man beim Waschen durch Dekantation erhält, sind schon früher angeführt. Verwendet man hierzu heißes Wasser, so zerfällt der Schlamm besser und mischt sich rasch mit dem Waschwasser.

Ist es erforderlich, den Schlamm entweder zu den Waschbottichen oder zur Filterpresse zu heben, so soll man keine Montejus anwenden. Diese haben zu mehreren Malen versagt. Man hebt den Schlamm entweder rein auf mechanischem Wege in Fässer oder treibt ihn mittels einer Pumpe durch ein reichlich weites Eisenrohr. Das erstere dieser beiden Verfahren war zuerst in Trail im Gebrauche und gab gute Resultate, nur ist es ein etwas plumpes Hilfsmittel.

Die verschiedenen Waschwässer von den Kathoden und den Anodenabfällen werden filtriert und rinnen zu einem Vorratsbassin. Erforderlichenfalls sind sie einzudampfen. Das erste, konzentrierte Waschwasser von dem Anodenschlamme kann direkt in die Vorratsbehälter für den Elektrolyten laufen.

Das Herstellen der von Dr. Wm. Valentine erfundenen und schon beschriebenen Kathoden erfordert einen speziellen Arbeiter, der pro Stunde mindestens zehn Bleche vorrichten kann. Von den in Trail verwendeten Blechen kann man 400 Stück pro Tag machen. Diese genügen für 30 Tons Tagesproduktion und können von zwei Mann in 8 Stunden gestreckt und zurechtgehängt werden. Die Kosten der Bleche inklusive Lohn von 2 Dollar (4,80 Mk.) pro Stunde betragen 20 Cents (84 Pfg.) pro Tonne Blei.

Die Kosten für Kathoden nach Valentine sind etwas höher, doch haben sie gegenüber dem alten Verfahren gewisse Vorteile. Sie geben bessere und gleichmäßigere Kontakte, und da die Aufhänger breiter sind als die Platte selbst, so hat man viel weniger schief hängende Kathoden, die durch den Elektrolyten im Badniveau durchfressen werden und ins Bad fallen. Bei den alten Kathodenformen vermeidet man diesen Übelstand durch einen streifenförmigen Asphaltanstrich in der Höhe der Badoberfläche. Jedenfalls können die Formen zum Gießen von Kathoden nach Valentine noch wesentlich, insbesondere mit Rücksicht auf Lohnersparnis, verbessert werden.

Die Kosten für den Bäderbetrieb, also einschließlich Ausheben, Waschen und Reinigen der Elektroden, Reinigen der Bäder, Aufsicht, Feststellung von Kurzschlüssen, Manipulation und Wägen des Anodenabfalles, verteilen sich unter der Voraussetzung, daß der Schlamm in im Keller laufende Faßwagen geschwemmt wird, in nachstehender Weise.

Tabelle 94.

Arbeiten	Anzahl Arbeiter	pro Tonne	
		Cents	Mark
Füllen der Bäder	4	8	0,336
Entleeren der Bäder	4	8	0,336
Reinigen der Bäder	4	8	0,336
Beaufsichtigung der Bäder	9	18	0,756
Wägen und Ausfahren (drei Schichten)	3	6	0,252
Reinigen und Fördern des Anodenabfalles . . .	4	8	0,336
Reparaturen	2	6	0,252
Herstellen und Strecken der Mutterbleche . . .	10	20	0,840
Sonstige Arbeiten	2	4	0,168
Summa:	42	86	3,612

Der Verfasser ist der Ansicht, daß bei der Verwendung von Stahlkathoden die Kosten bis auf 60 Cents (2,52 Mk.) pro Tonne herabgesetzt werden können. Man erspart die Herstellung der Mutterbleche, die Beaufsichtigung ist eine einfachere, und auch das Produkt ist etwas besser.

Die Löhne für Verladen des Blockbleies, Umladen des Rohbleies, Probenahme, Wägen und Ausfahren von und zu der Schmelzanlage betragen etwa 19 Cents (rund 80 Pfg.) pro Tonne Raffinadblei.

In der Schmelzanlage verbraucht man nicht ganz 100 Pfund (rund 45 kg) Kohle pro Tonne raffiniertes Blei. Die Löhne für Chargieren der Schmelzkessel, Gießen der Anoden und des Blockbleies, Aufstapeln der Anoden usw. verteilen sich wie folgt.

Tabelle 95.

Arbeiten	pro Tonne Cents	pro Tonne Mark
Beschicken der Öfen mit Blei und Abschäumen . . .	10	0,42
Gießen des Bleies einschließlich Heizer	9	0,378
Gießen der Anoden einschließlich Heizer, Aufstapeln .	13	0,546
Reparaturen, einschließlich neuer Schmelzkessel . . .	6	0,252
Kohle	10	0,42
Summa:	48	2,016

Es ist jedenfalls von Interesse, die vergleichenden Kosten aufzustellen, wenn jede Elektrode mittels eines Flaschenzuges einzeln behandelt werden muß. Bei einer Tagesproduktion von 10 Tonnen kommt man auf folgende Zusammenstellung.

Tabelle 96.

Arbeiten	pro Tonne Cents	pro Tonne Mark
Umladen der Anoden von den Karren	6	0,252
Ausfahren zum Bäderraume	4	0,168
Strecken und Einsetzen der Anoden	30	1,260
Herstellen der Mutterbleche	25	1,050
Beaufsichtigung und Nachtinspektion	45	1,890
Einsetzen der Kathoden	8	0,336
Ausheben und Waschen der Kathoden	12	0,504
Ausheben und Reinigen des Anodenabfalles	40	1,680
Gießen	25	1,050
Aufladen des Bleies	10	0,420
Sonstige Arbeiten	40	1,680
Summa:	2,45	10,290

Es ist angenommen, daß die Anoden schon gegossen zur Raffinerie kommen und nur gestreckt zu werden brauchen. Die Zahlen gelten pro Tonne raffiniertes Blei und bei 20 Cents (84 Pfg.) Stundenlohn. Natürlich kann man an den Löhnen noch sehr sparen.

Vergleichende Raffinierkosten nach den Verfahren von Parkes und Betts.

Verfahren von Parkes. Es wird angenommen, daß alle bewährten Einrichtungen, welche Handarbeit ersetzen können, zur Anwendung kommen. Als Rohmaterial ist ein Blei mit 0,7 % *Sb*, 0,8 % *Cu* und 72 Unzen Silber pro Tonne (0,224 %) neben wenig Gold angenommen. Der Preis für Kohle ist mit 2,50 Dollar (10,50 Mk.), für Koks mit 5 Dollar (21 Mk.), für Zink mit 6 Cents pro Pfund (55 Pfg. pro Kilogramm) eingesetzt. Tagesproduktion 100 Tons, mittlere Löhne 2 Dollar (8,40 Mk.) pro Tag.

Tabelle 97.

		Dollar	Mark
Kohle pro Tonne Blei loco Werk		0,50	2,10
Koks zum Reduzieren des Hartbleies und für die Destillation		0,16	0,672
Zink		0,96	4,032
Reparaturen und Zubehör		0,25	1,05
Scheidung und Raffination von Gold und Silber		0,19	0,798
Flußmittel		0,11	0,462
Summa:		2,17	9,114
Löhne:			
Für die Raffination und Entsilberung	0,23 | 0,966		
Für die Destillation	0,07 | 0,294		
Für das Abtreiben	0,05 | 0,210		
In der Kraftanlage	0,14 | 0,588		
Für die Verarbeitung der Nebenprodukte	0,34 | 1,428		
Werkmeister und allgemeine Löhne	0,40 | 1,680		
Mechaniker und Helfer	0,18 | 0,756		
Summe der Löhne ohne die Scheideanlage		1,41	5,922
Raffinierkosten für das Kupfer		0,09	0,378
Gesamtsumme:		3,67	15,414

Soweit der Verfasser informiert ist, sind detaillierte Betriebskosten über das Parkes-Verfahren nicht veröffentlicht worden. Die obigen Zahlen sind aus verschiedenen Angaben und privaten Informationen zusammengestellt[1]).

Den obigen Annahmen kann man den Vorwurf machen, daß der Kupfergehalt im Rohblei zu hoch angenommen ist. Bei einem Kupfergehalte von nur 0,2 bis 0,3 % dürften sich die Kosten um etwa 15 Cents (63 Pfg.) pro Tonne ermäßigen.

Verfahren von Betts. Bei gleicher Zusammensetzung des Rohbleies und gleichen Sätzen für Lohn und Brennmaterial ergaben sich die nachstehenden Betriebskosten (Tabelle 98).

Für einen vollständigen Vergleich der beiden Verfahren müßte man auch die Metallverluste, die Verzinsung der Anlage und die Generalunkosten mit berücksichtigen. Der Bleiverlust ist bei dem elektrolytischen Verfahren praktisch gleich Null, da selbst das Blei aus den Schlämmen zur Schmelzanlage zurückkommt. Nimmt man 5 Pfund (2,27 kg) Bleiverlust pro Tonne an, so ist dies reichlich. Beim Parkes-Verfahren wird der Bleiverlust etwa 1 % ausmachen.

1) Insbesondere bin ich Herrn E. F. Eurich für Zahlenangaben zu Dank verpflichtet. Der Verfasser.

Tabelle 98.

	Dollar	Mark
Kraft, 7,6 P. S.-Tage zu 50 Dollar (210 Mk.) pro Pferdestärkejahr	1,06	4,452
Löhne im Bäderraume, auf der Verladerampe und für Reparaturen	0,86	3,612
Löhne, Zubehör und Reparaturen für das Einschmelzen	0,38	1,596
Brennmaterial zum Einschmelzen	0,13	0,546
Chemikalien:		
Fluorwasserstoffsäure	0,36	1,512
Gelatine bezw. Leim	0,07	0,294
Schlammverarbeitung, ausschließlich Kraft und Probenahme, einschließlich Scheidung	0,96	4,032
Summa:	3,82	16,044
Gutschrift für etwa 20 Pfund (0,91 kg) Kupfer im Stein	0,60	2,520
Reine Betriebskosten:	3,22	13,524

Bei der Elektrolyse gehen nur 10 % und weniger von Antimon verloren gegenüber 40 % beim Parkes-Verfahren. Außerdem ist das elektrolytische Antimon wertvoller als das Antimon im Hartblei. Die Silberverluste sollte man auf die wirklichen Gehalte beziehen, welche rund um 1¾ % höher sind als die Muffelprobe angibt. Bei der Elektrolyse ist keine Gelegenheit zu Silberverlusten vorhanden, während bei dem Zinkverfahren nach verschiedenen Angaben man einen durchschnittlichen Verlust von 1 % bei gut geleiteten Betrieben annehmen kann. Bei der Elektrolyse wird diese Zahl keinesfalls erreicht. Mangels genauer Unterlagen aus elektrolytischen Raffinerien soll aber der Silberverlust für beide Verfahren in gleicher Höhe angenommen werden.

Tabelle 99.

	Parkes-Verfahren		Betts-Verfahren	
	Dollar	Mark	Dollar	Mark
Reine Betriebskosten	3,67	15,414	3,22	13,524
10 % Verzinsung der Anlage[1]	0,55	2,310	0,55	2,310
Bleiverluste (5 Cents pro Pfund = 46 Pfg. pro Kilogramm)	1,00	4,200	0,25	1,050
Antimonverluste (15 Cents pro Pfund = 1,38 Mk. pro Kilogramm)	0,84	3,528	0,21	0,882
Metallzinsen zu 6 % (150 Dollar pro Tonne = 630 Mk. pro Tonne)	0,10	0,420	0,24	1,008
Zinsen der Nebenprodukte und des Güldisch-Silbers	0,07	0,294	0,07	0,294
Werksleitung und Probenahme	0,15	0,630	0,15	0,630
Silberverlust	0,50	2,100	0,50	2,100
Summa:	6,88	28,896	5,19	21,798

1) Die Zinsen der Kraftanlage sind darin nicht eingeschlossen, da diese im Kraftpreise enthalten sind.

Die sonstigen Auslagen für Direktion, Steuern, Versicherungen usw. kann man wohl in der Praxis für beide Verfahren als gleich annehmen. Die oben zusammengestellten Betriebskosten beziehen sich auf ein verhältnismäßig reines, insbesondere wismutfreies Rohblei. In vielen Fällen wird der Kupfergehalt die angenommenen 0,8 % nicht erreichen, da in der Regel in der Bleischmelzerei das kupferreiche Gekrätz zum Ofen zurückgeht und als Blei-Kupferstein erhalten wird; das Endresultat ist aber in beiden Fällen, da die gleichen metallurgischen Verfahren anzuwenden sind, dasselbe, ob das Gekrätz vom Schmelzer oder Raffineur verarbeitet wird.

Hat man verhältnismäßig unreines Rohblei zu verarbeiten, so treten die Vorteile des elektrolytischen Verfahrens noch mehr hervor. Bei einem gewiß nicht hohen Wismutgehalte von 0,05 % erzeugt man auf elektrolytischem Wege eine Bleiqualität, die dem nach dem anderen Verfahren hergestellten Produkte um 2 bis 2,50 Dollar (8,40 bis 10,50 Mk.) überlegen ist, ganz abgesehen von dem Werte des gewonnenen Wismuts. Ebenso steigen die Vorteile der Elektrolyse bei höheren Antimongehalten. Es kommt hier einerseits der schon erwähnte Unterschied in den Antimonverlusten von 10 bezw. 40 % in Frage, außerdem der höhere Wert des reinen Metalles gegenüber dessen Legierung, dem Hartblei.

Derzeit ziehen es die Bleihütten vor, Erze, die Antimon und insbesondere Wismut enthalten, nicht zu verarbeiten, um ein möglichst reines Rohblei zu erhalten. Wird hingegen das Blei elektrolytisch raffiniert, so bilden die erwähnten Fremdmetalle eine Einnahmequelle, und kann man insbesondere niedrigprozentige Wismuterze mit Erfolg verarbeiten.

Die Tabelle 100 zeigt eine vergleichende Zusammenstellung der beiden Verfahren nach den Kosten an Lohn, Brennmaterial, Chemikalien und Zink.

Tabelle 100.

	Verfahren von Parkes		Verfahren von Betts			
			Dampfkraft		Gasmaschinen	
	Dollar	Mark	Dollar	Mark	Dollar	Mark
Löhne	1,41	5,922	1,89	7,938	1,89	7,938
Brennmaterial	0,75	3,15	0,58	2,436	0,35	1,47
Chemikalien	0,05	0,21	0,66	2,772	0,66	2,772
Zink	0,96	4,032	—	—	—	—

Man ersieht daraus, daß beim Parkes-Verfahren die Löhne niedriger sind, während die Elektrolyse weniger Brenn- und sonstige

Materialien erfordert. Der Verfasser hat dabei angenommen, daß man an guten Kohlen pro Pferdestärkestunde Dampf 2 Pfund (0,91 kg), bei Gasmaschinen 1 Pfund (0,45 kg) benötigt. Das Brennmaterial beim Parkes-Verfahren umfaßt auch den bezüglichen Aufwand für die Behandlung der Nebenprodukte und für die Raffination des Kupfers.

Die weiter unten folgenden Schätzungen über die Kosten beziehen sich auf eine Raffinerie für eine Tagesproduktion von normal 50, maximal 60 Tonnen und kann als Grundlage für andere Berechnungen bei abweichenden Bedingungen dienen.

Die Baukosten schwanken natürlich sehr, je nach der Anordnung der Anlage, ob das Kaskaden- oder Walker-System angewendet wird, und je nach den Einrichtungen für die Schlammverarbeitung. Die nachfolgenden Zahlen beziehen sich auf das Walker-System. Am vorteilhaftesten ist es, wenn man die Schmelzanlage und den Bäderraum in zwei Teilen eines langen Gebäudes unter dem gleichen Dache vereinigt und mit der gleichen Krananlage bedient. Man kann dann die Anoden direkt von der Schmelzanlage zu den Bädern bringen und die Kathoden nach dem Abspülen von den Bädern ohne Umladen direkt in oder neben die Öfen, je nach deren Konstruktion, stürzen. Um an Kranfahrten möglichst zu sparen, nimmt man, unter Berücksichtigung eines Hin- und Rücktransportes von 60 Tons pro Tag zwischen Schmelzhütte und Bäderraum, die Bäder möglichst groß. Für eine Tagesproduktion von 60 Tons sind Bäder für 6500 Amp. zu empfehlen. Man sieht dann zwei Krane auf einer einzigen Gleitbahn vor. Das Gebäude mißt dann 55 × 250 Fuß (17 × 66 m), wovon 100 Fuß (30 m) Länge auf den Bäderraum entfallen. Die Schmelzhütte muß natürlich nicht unbedingt auf die Breite des Bäderraumes beschränkt werden.

Als Kathoden sind verbleite Stahlbleche angenommen. Diese ersparen so viel an den Betriebskosten, daß sie sich von selbst bezahlt machen. Bei einer Tagesproduktion von 50 Tons ist die Stromdichte 15 Amp/Quadratfuß (161 Amp/qm). Diese ist bei 60 Tons Tagesproduktion auf 18 Amp/Quadratfuß (194 Amp/qm) zu erhöhen. Die Stromausbeute ist mit 90 % angenommen, dürfte aber bei Stahlkathoden im Durchschnitt 95 % erreichen.

Die Kraftanlage müßte maximal 6500 Amp. bei 43 Volt = 280 Kilowatt an die Bäder abgeben können. 50 Tons Tagesproduktion erfordern nur 197 Kilowatt, 40 Tons Tagesproduktion 128 Kilowatt. Enthält die Kraftanlage nur einen einzigen Generator, so müßte sie schon unter der Hälfte ihrer Maximalleistung ökono-

	Dollar	Mark	Dollar	Mark
1. Kraftanlage für die Bleifällung zu 135 Dollar (567 Mk.) pro Kilowatt gerechnet			38 000	159 600
2. Bäder 114 Stück. Innere Maße $3 \times 3^{10}/_{12} \times 8^{1}/_{2}$ Fuß ($0{,}91 \times 1{,}17 \times 2{,}6$ mm)				
Für ein Bad sind erforderlich:				
200 Fuß (61 m) halbzöllige Stahlstangen .	4,00	16,80		
Betonarbeiter	10,00	42,00		
Formkosten	2,00	8,40		
Drei Faß Zement	4,50	18,90		
22 Kubikfuß (0,62 cbm) Sand	1,00	4,20		
43 „ (1,21 „) Kies	2,40	10,08		
375 Pfund (170 kg) Schwefel	4,70	19,74		
Brennmaterial	0,50	2,10		
Anstrich	1,00	4,20		
Pfeiler und Träger aus Beton	12,00	50,40		
Löhne für das Auskleiden der Bäder . .	3,00	12,60		
Summa pro Bad:	45,10	189,42		
Für 114 Bäder rund			5 200	21 840
NB. Holzbäder sind teurer u. kosten pro St.:				
Fichtenpfosten	27,50	115,50		
50 Stunden Lohn	15,00	63,00		
Eisenbestandteile 200 Pfund (91 kg) . . .	8,00	33,60		
Anstrich	1,50	6,30		
Pfeiler und Stützen	10,00	42,00		
Summa pro Bad:	62,00	260,40		
3. Elektrolyt rund 7000 Kubikfuß = 198 cbm hierzu erforderlich:				
70 Tons Flußspat à 14,50 Dollar (60,90 Mk.)	980	4 116		
80 „ Schwefelsäure à 15 Dollar (63 Mk.)	1 200	5 040		
18 „ feines Quarz à 20 Dollar (84 Mk.)	360	1 512		
20 „ Bleiweiß à 120 Dollar (504 Mk.) .	2 400	10 080		
Löhne	1 250	5 250		
Reparaturen	500	2 100		
Brennmaterial	250	840		
Summa:	6 890	28 938		
abgerundet auf			7 000	29 400
4. Sonstiges Zubehör zur Bäderanlage:				
Herstellung des wasserdichten Bodenbelages			1 000	4 200
Gebäudeanteil à 1,25 Dollar pro Quadratfuß (56,50 Mk. pro Quadratmeter)			9 600	40 320
Zwei komplett installierte elektrische Krane			12 000	50 400
Kupfer für die Leitungsschienen			1 250	5 250
Vorratsbassins aus Beton			500	2 100
2400 Stück Stahlkathoden			5 400	22 680
Lohn und Zubehör hierzu			1 200	5 040
Pumpen, Schläuche, Reinigungsgefäße, Elektrodengestelle, Apparate für Mutterbleche, Verdampfer, Reservoirs zum Schlammwaschen, Beleuchtungskörper, Wasserleitung, Gleise, Wagen, Schwefelbäder, zusammen			5 000	21 000
Lizenzgebühr für Benutzung des Walkersystems			—	—
Anlage zur Herstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure			1 500	63 000
Summe Bäderanlage ohne Lizenzgebühren			87 650	368 130

Die Anordnung nach dem Kaskadensystem ist etwas kostspieliger und erfordert nachstehende Erhöhungen im Anlagekapital:

	Dollar	Mark	Dollar	Mark
Mehrkosten an Gebäuden			3 000	12 600
Mehrkosten an Leitungskupfer			2 275	9 555
Erweiterte Kraftanlage wegen der Leitungsverluste			1 690	7 098
Summa:			6 965	29 253
Kosten der Schmelzhütte:				
Drei Stück Schmelzkessel à 60 Tons, komplett, und zwar:				
Gußeisen	1 300	5 460		
55 000 Ziegel	550	2 310		
12 000 feuerfeste Ziegel	360	1 512		
Maurerarbeit	700	2 940		
Zubehör	100	420		
Verstärkungseisen	100	420		
			3 110	13 062
Gebäude, rund 6000 Quadratfuß = etwa 550 qm			8 000	33 600
Offene Gießformen			275	1 155
Gleise, Wagen, Flaschenzüge, Kranbahn . .			3 000	12 600
Summa:			14 385	60 417
Kosten der Schlammverarbeitungsanlage:				
Es sind täglich zu verarbeiten:				
Kupfer 600 Pfund = rund 270 kg,				
Antimon 1200 Pfund = „ 550 „				
Arsen 400 Pfund = „ 180 „				
Silber und Gold 3750 Unzen = „ 117 „				
Blei 250 Pfund = „ 115 „				
Bleikupferstein 2 Tons.				
Laugebottiche für Behandlung des Schlammes mit Ferrisulfat, Gesamtfassung 1000 Kubikfuß = rund 28 cbm . .			1 200	5 040
Laugebottiche für Antimon, 150 Kubikfuß = rund $4^1/_4$ cbm			300	1 260
Verbleite Filterpresse mit Montejus zum Abpressen des Schlammes			600	2 520
Verbleite Vorratsgefäße für Sulfat- und Fluoridlösungen, Fassungsraum 3500 Kubikfuß = etwa 100 cbm			1 250	6 300
18 Elektrolyseure à 2000 Amp. für die Eisenkupferlauge .			6 300	26 460
10 „ à 2000 „ „ „ Antimonlösung . .			1 250	5 250
Tiegelöfen zum Schmelzen von Antimon, Gold, Silber, Güldisch-Silber inklusive Gießformen			1 000	4 200
Scheideanlage			600	2 520
Gebäude, etwa 5000 Quadratfuß = 465 qm			7 500	31 500
Lösebottiche für Stein			600	2 520
Filterpresse und Montejus für die Steinverarbeitung . . .			600	2 520
Röstofen			1 000	4 200
Verschiedenes Zubehör			2 000	8 400
Filter für Antimonlösung			100	420
Mühle zum Mahlen des Steines			500	2 100
Summa:			25 050	105 210
Kraftanlage für die Schlammbehandlung, 120 Kilowatt à 135 Dollar (567 Mk.)			16 200	68 040
Kraft für allgemeine Zwecke, 30 Kilowatt à 135 Dollar (567 Mk.)			4 050	17 010

	Dollar	Mark
Die Gesamtkosten einer Raffinerie für 60 Tons Tagesproduktion würden also betragen:		
Kraftanlage	58 200	244 440
Bäderanlage	49 150	206 430
Schmelzanlage	14 385	60 417
Schlammanlage	25 050	105 210
Gesamtsumme:	146 785	616 497

misch arbeiten und darüber hinaus jede Regulierung zulassen. Bei den vorstehenden Berechnungen soll dann noch der Kraftverbrauch für die Schlammverarbeitung, allgemeine Zwecke und Licht mit berücksichtigt werden.

In vorstehender Gesamtsumme sind die Projektkosten, Anschlußgleise, Bodenerwerb und Unvorhergesehenes nicht eingeschlossen.

	Dollar	Mark
1. Kraftanlage für die Elektrolyse, 145 Kilowatt à 135 Dollar = 567 Mk	19 600	82 320
2. Bäderanlage:		
88 Betonbäder à 55 Dollar = 231 Mk.	4 840	20 328
8000 Kubikfuß (226,5 cbm) Elektrolyt	8 000	33 600
Zwei elektrische Krane	12 000	50 400
Kupferleitungen, 2500 Pfund = 1135 kg	625	2 625
Fußbodenbelag unter den Bädern	1 000	4 200
Gebäude, 55 × 125 Fuß ($16^3/_4$ × 38 m)	8 500	35 700
Anlage für Flußsäure	1 500	6 300
Vorratsreservoirs für Elektrolyt	500	2 100
Diverses Zubehör	5 000	21 000
Bäderraum und Ausrüstung:	41 965	176 253
3. Schmelzanlage für gewalzte oder in geschlossenen Formen gegossene Anoden	22 000	92 400
4. Schlammanlage bei Röstung mit Schwefelsäure:		
Mischer für Schlamm und Schwefelsäure	250	1 000
Ofen für Schlammtrocknen und Flachwagen	2 700	11 340
15 Kupferfällbäder à 700 Amp.	800	3 360
23 Antimonfällbäder à 700 Amp.	1 500	6 300
Lösebottiche mit Rührer	800	3 360
Filterpresse und Montejus	600	2 520
Vorratsreservoirs	1 200	5 040
Verdampfer für Schwefelsäure	200	840
Tiegelöfen	1 000	4 200
Scheideanlage	600	2 520
Gebäude 3000 Quadratfuß = 280 qm	4 500	18 900
Zubehör	2 000	8 400
Summa der Schlammanlage:	16 150	67 830
5. Sonstiger Kraftbedarf:		
Schlammverarbeitung 75 Kw. / Sonstiger Kraftbedarf und Licht 30 Kw. . . . . } 105 Kilowatt à 135 Dollar = 567 Mk.	14 200	59 640

Eine Anlage nach dem Seriensysteme für eine tägliche Produktion von 60 Tons würde in Verbindung mit einer Schlammanlage, in der mit Schwefelsäure geröstet wird, in der folgenden Weise zu betreiben sein:

Als maximale Stromdichte sind 16 Amp/Quadratfuß (172 Amp/qm) anzunehmen. Die Elektroden sind etwa $^1/_2$ Zoll (12,7 mm) stark mit $1^1/_4$ Zoll (rund 32 mm) Abstand zu nehmen. Die Badspannung beträgt 0,22 Volt pro Elektrodenpaar, die Stromausbeute etwa 90 $^0/_0$. Anodenoberfläche 3 Quadratfuß = 0,28 qm. Die Bäder sind $4^1/_2$ Fuß (1,37 m) tief, 3 Fuß 2 Zoll (0,97 m) breit und 8 Fuß 4 Zoll (2,54 m) lang, nehmen 56 Platten auf und erzeugen bei 144 Amp. 1450 Pfund (rund 660 kg) Blei pro Tag, entsprechend einer Raffination von 1490 Pfund (rund 676 kg) Blei pro Tag. Es sind 88 Bäder in elf Sätzen à acht Bäder erforderlich, von denen stets zehn Sätze mit 1440 Amp. 100 Volt Stromaufnahme im Betriebe sind.

Es ergibt sich daher für die beiden Systeme der nachstehende Vergleich in den Anlagekosten.

Tabelle 101.

	Multiplesystem		Seriensystem	
	Dollar	Mark	Dollar	Mark
Kraftanlage	58 200	244 440	33 800	141 960
Bäderanlage	49 150	206 430	41 965	176 253
Schmelzanlage	14 385	60 417	22 000	92 400
Schlammanlage	25 050	105 210	16 150	67 830
Summa:	146 785	616 497	113 915	478 443

Berücksichtigt man noch den Grunderwerb, Anschlußgleis, Projektkosten usw., so kann man die Gesamtanlagekosten mit 2000 bis 3000 Dollar (8400 bis 12600 Mk.) pro Tonne Tagesproduktion ansetzen. Die obigen Zahlen sollen natürlich nur ganz allgemeine Unterlagen geben und keinesfalls Anspruch auf absulute Genauigkeit machen. Die Kosten sind von den einzelnen Umständen von Fall zu Fall zu sehr abhängig, daß es sich nicht verlohnte, für einige Details die genauen Anschaffungskosten zu ermitteln.

VIII. Kapitel.

Produkte.

Die in den nachstehenden Tabellen enthaltenen Analysen von raffiniertem Blei sind dem Verfasser von verschiedener Seite zur Verfügung gestellt worden. Sie sind in keiner Weise besonders ausgesucht worden und stellen das ganze, dem Verfasser zur Verfügung gestandene Material dar. Die Consolidated Mining and Smelting Company of Canada, Ltd., hat in entgegenkommender Weise die in Tabelle 102 und 103 angeführten Durchschnittsanalysen des Rohbleies und des Raffinades zur Verfügung gestellt.

Tabelle 102.
Rohblei.

	Au		*Ag*		*Cu*	*Fe*	*Sb*	*Sn*	*As*	*Mn*	*Zn*	*Bi*
	Unzen	Proz.	Unzen	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Durchschnitt 1904	1,50	0,0047	200	0,622	0,50	0,07	0,55	Spur	0,11	Spur	Spur	0
Durchschnitt 1905	1,00	0,0031	109,1	0,339	0,19	0,05	0,44	„	0,23	„	„	0
Durchschnitt 1906	—	—	—	—	0,20	—	0,81	0	0,15	„	„	0
Bisheriger Durchschnitt 1907	—	—	—	—	0,20	—	0,75	Spur	0,25	—	—	—

Tabelle 103.
Blockblei.

	Ag		*Cu*	*Fe*	*Sb*	*Sn*	*Bi*	*As*	*Ni*	*Co*
	Unzen	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Durchschnitt	0,52	0,001 62	0,0006	0,0007	0,0006	—	—	—	—	—

In dem Elektrolytblei aus Trail ist der Silbergehalt ungewöhnlich hoch. Bei einer anderen Rohbleisorte würde er aber etwa $^1/_4$ Unze (gegen 8 g) pro Tonne nicht übersteigen. Durch fortgesetztes Waschen könnte man den Silbergehalt noch reduzieren, doch lohnt sich die Arbeit nicht [1]).

1) Nach Mitteilungen der Raffinerie.

Die United States Metals Refining Company erzeugt in ihrer Anlage in Graselli durchschnittlich Blei von nachstehender Zusammensetzung [1]).

Tabelle 104.

	Ag		*Cu*	*Sb*	*Bi*	*Fe*	*As*	*Pb*
	Unzen	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Durchschnitt	0,21	0,000 70	0,001 00	0,000 96	0,000 70	0,001 40	Spur	99,995 24

Die Qualität des Elektrolytbleies schwankt mit den Fähigkeiten der Arbeiter und deren Erfahrung beim Herausheben und Waschen der Kathoden. Ein ungeübter Arbeiter löst beim Herausheben Schlamm von den Anoden und überträgt ihn an die Kathoden. Aus den nachstehenden Betriebsresultaten der Anlage in Trail aus dem Jahre 1902 kann man dies gut entnehmen.

Tabelle 105.

Monat	Tag	*Ag* pro Tonne Blei		Monat	Tag	*Ag* pro Tonne Blei	
		Unzen	Gramm			Unzen	Gramm
August	17.	0,48	14,928	Oktober	8.	0,17	5,287
	19.	0,35	10,885		10.	0,17	5,287
	21.	0,26	8,086		13.	0,16	4,976
	23.	0,17	5,287		15.	0,15	4,665
	25.	0,14	4,354		16.	0,10	3,110
	27.	0,26	8,086		18.	0,16	4,976
	27.	0,25	7,775		20.	0,15	4,665
	29.	0,20	6,220		22.	0,11	3,421
	31.	0,32	9,952		25.	0,14	4,354
September	2.	0,28	8,708		27.	0,26	8,086
	4.	0,19	5,909		28.	0,24	7,464
	7.	0,25	7,775		30.	0,23	7,153
	8.	0,24	7,464	November	3.	0,38	11,818
	10.	0,28	8,708		5.	0,34	10,574
	12.	0,29	9,019		7.	0,38	11,818
	15.	0,43	13,377		10.	0,34	10,574
	16.	0,45	13,995		13.	0,35	10,885
	18.	0,39	12,129		15.	0,24	7,464
	20.	0,40	12,440		19.	0,22	6,842
	22.	0,43	13,377		19.	0,23	7,153
	24.	0,35	10,885		23.	0,20	6,220
	26.	0,18	5,598		25.	0,18	5,598
	27.	0,30	9,330		28.	0,21	6,531
	29.	0,32	9,952		28.	0,22	6,842
Oktober	1.	0,14	4,354	Dezember	1.	0,19	5,909
	3.	0,15	4,665		1.	0,12	3,732
	4.	0,13	4,043	Durchschnitt	—	0,25	7,775
	6.	0,22	6,842				

1) Nach Mitteilungen der Raffinerie.

Das Rohblei enthielt im Durchschnitt 310,4 Unzen (9653 g) *Ag* und 3,15 Unzen (98 g) *Au* pro Tonne. Die Zunahme an Silber im Kathodenblei um die Zeit vom 27. Oktober bis 3. November ist auf die Einstellung eines neuen Arbeiters für das Herausheben und Waschen der Kathoden zurückzuführen. Mit dessen allmählich wachsender Übung geht der Silbergehalt konstant zurück.

Von Interesse sind die nachfolgenden Untersuchungen von Dr. E. F. Kern über die schwankenden Silbergehalte an den Kathoden.

Tabelle 106.

Probe	*Ag* pro Tonne	
	Unzen	Gramm
Rauhe Probe aus der Mitte von Stahlkathoden	0,97	30,167
Probe von den Ecken der gleichen rauhen Kathode . .	1,64	51,004
Große Bleiwarzen an Stahlkathoden	2,44	75,884
Glattere Elektrode aus dem gleichen Bad	0,23	7,153
Glatte und glänzende Kathode	0,04	1,244
Glatte, schwere Kathode	0,09	2,799
Glatter Niederschlag an einer Stahlkathode	0,07	2,177

Tabelle 107.

Analysen von Elektrolytblei. Trail 1902.

Nr.	*Cu*	*As*	*Sb*	*Fe*	*Zn*	*Sn*	*Ag* pro Tonne		*Ni, Co, Cd*	*Bi*
	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Unzen	Gramm	Prozent	Prozent
1	0,0006	0,0008	0,0005							
2	0,0003	0,0002	0,0010	0,0010	keines					
3	0,0009	0,0001	0,0009	0,0008	„	—	0,24	7,464		
4	0,0016	—	0,0014	—	—	—	0,47	14,619	keines	
5	0,0003	—	0,0060	0,0003	—	—	0,22	6,842		
6	0,0020	—	0,0010	0,0046	—	—	0,22	6,842	keines	
7	0,0004	keines	0,0066	0,0013	keines	0,0035	0,14	4,354		
8	0,0004	—	0,0038	0,0004	„	0,0035	0,25	7,775		
9	0,0005	—	0,0052	0,0004	„	0,0039	0,28	8,708		
10	0,0003	keines	0,0060	0,0003	„	0,0049	0,43	13,373		
11	0,0003	„	0,0042	0,0013	„	0,0059	0,32	9,952		
12	0,0005	„	0,0055	0,0009	„	0,0049	0,22	6,842		
13	0,0005	„	0,0055	0,0007	„	0,0091	0,11	3,421		
14	0,0004	„	0,0063	0,0005	„	0,0012	0,14	4,354		
15	0,0003	„	0,0072	0,0003	„	0,0024	0,24	7,464		
16	0,0006	„	0,0062	0,0012	„	0,0083	0,22	6,842		
17	0,0006	„	0,0072	0,0011	—	0,0080	0,23	7,153		
18	0,0006	„	0,0057	0,0010	—	0,0053	0,34	10,574		
19	0,0005	„	0,0066	0,0016	—	0,0140	0,38	11,818		
19	0,0005	„	0,0044	0,0011	—	0,0108	0,35	10,885		
20	0,0004	„	0,0047	0,0015	—	0,0072	0,22	6,842		
20	0,0004	„	0,0034	0,0016	—	Spur	0,23	7,153		
21	0,0022	„	0,0010	0,0046	keines	0,0081	0,38	11,818	keines	keines

Tabelle 108.

Analysen von Elektrolytblei. Trail 1903.

Ag Prozent	*Cu* Prozent	*Pb* Prozent	*Fe* Prozent	*Sb* Prozent	*Sn* Prozent	*Bi, Co, Ni* Prozent
0,001 29	0,0015	—	0,0015	—	0,0148	keines
0,001 29	0,0005	99,996	0,0015	0,0006	Spur	„
0,001 50	0,0011	99,976	0,0015	0,0003	„	„
0,000 30	0,0014	99,995	0,0015	0,0006	„	„
0,001 92	0,0005	99,995	0,0017	0,0003	„	„
0,000 77	0,0010	99,997	0,0013	Spur	„	„
0,000 84	0,0020	99,995	0,0015	0,0003	„	„
0,000 91	0,0007	99,996	0,0015	0,0009	»	„

Tabelle 109.

Analysen von Elektrolytblei. Trail 1904.
Nach Briefen von W. H. Aldridge.

Ag		*Cu*	*Pb*	*Fe*	*Sn*	*Sb*	*As*	*Bi*	*Zn*
Prozent	Unzen	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent
0,0013	0,38	0,00075	99,9938	0,00075	0,0001	0,0028	keines	keines	0,0005
0,0017	0,50	0,001	99,9930	0,0012	0,0001	0,0026	„	„	0,0004
0,0019	0,55	0,0009	99,9943	0,0007	0,0001	0,0017	„	„	0,0004

Tabelle 110.

Analysen von Rohblei. Trail 1902.

Nr.	*Fe* Prozent	*Cu* Prozent	*Sb* Prozent	*Sn* Prozent	*As* Prozent	*Ag* Prozent	*Au* Prozent	*Pb* Prozent	*Ag* Unzen pro Tonne	*Au* Unzen pro Tonne
1	0,0075	0,1700	0,5400	0,0118	0,1460	1,0962	0,0085	98,0200	319,7	2,49
2	0,0115	0,1500	0,6100	0,0158	0,0960	1,2014	0,0086	97,9068	350,4	2,52
3	0,0070	0,1600	0,4000	0,0474	0,1330	1,0738	0,0123	98,1665	313,2	3,60
4	0,0165	0,1400	0,7000	0,0236	0,3120	0,8914	0,0151	97,9014	260,0	4,42
5	0,0120	0,1400	0,8700	0,0432	0,2260	0,6082	0,0124	98,0082	177,4	3,63
6	0,0055	0,1300	0,7300	0,0316	0,1030	0,6600	0,0106	98,2693	192,5	3,10
7	0,0380	0,3600	0,4030	—	Spur	0,7230	0,0180	98,4580	210,9	5,25

Tabelle 112.

Analysen von Rohblei und Elektrolytblei, Troy, N. Y.

	Ag Prozent	*Cu* Prozent	*Sb* Prozent	*Pb* Prozent
Rohblei	0,50	0,31	0,43	98,76
Elektrolytblei . . .	0,0003	0,0007	0,0019	99,9971

Tabelle III.

Schlammanalysen.

Nr.	Anoden	*Cu*	*Ag*	*Sb*	*As*	*Pb*	*Bi*	*S*	*Fe*	*Au* pro Tonne		*Se*	*Te*
		Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Prozent	Unzen	Gramm	Prozent	Prozent
1	Blei, Trail, B. C. . . .	8,83	28,15	27,10	12,42	17,05	keines	—	1,27	—	—	—	—
2	„ „ „ . . .	22,36	23,05	21,16	5,40	10,62	„	—	1,12	—	—	—	—
3	„ Monterey, Mexiko .	1,90	32,11	29,51	9,14	9,05	Spuren	—	0,49	29,1	905	—	—
4	„ mexikanisches . .	9,30	4,7	25,32	44,58	10,30	0,52	—	—	—	—	—	—
5	„	6,38	3,9	50,16	15,23	5,30	19,74	keines	keines	—	—	—	—
6	„ Trail, B. C. . . .	1,40	31,62	35,71	4,91	9,57	—	—	—	180,33	5608	—	—
7	„ „ „ . . .	6,60	32,21	24,60	2,20	12,60	—	—	—	81,99	255	—	—
8	Reichblei, Parkes-Verfahren	12,56	78,45	4,12	—	3,00	0,88	—	—	—	—	—	—
9	Blei, Trail, B. C. . . .	7,10	29,20	30,50	6,10	10,20	—	—	—	—	—	—	—
10	„ „ „ . . .	7,70	31,90	37,60	2,80	12,60	—	—	—	—	—	—	—
11	„ „ „ . . .	8,10	14,60	27,60	7,0	16,00	0,81	—	1,35	34,5	107	—	—
12	Blei, El Doctor Mine, Mexiko	7,82	2,44	75,34	0,24	12,23	1,95	—	—	—	—	—	—
13	Kupfer, Montana, Konverter	41,0	24,0	—	—	—	—	—	—	18,0	56	—	—
14	Kupfer, Montana, Flammofen	18,0	51,4	—	—	—	—	—	—	38,0	117	—	—
15	Kupfer, Boston and Montana	57,0	14,8	2,0	2,60	5,26	5,70	—	—	—	—	2,00	1,00
16	Kupfer, Boston and Montana	53,29	12,9	3,30	1,15	Spuren	1,55	11,96	—	—	—	0,26	1,97

Literatur: Nr. 1, 2: Trans. Americ. Inst. Min. Eng. 1904, S. 182. — Nr. 3, 4: Trans. Americ. Inst. Min. Eng. 1904, S. 183 — Nr. 5: Originalangabe. — Nr. 6, 7: Mines and Minerals, Bd. 25, S. 288 (1905). — Nr. 8, 9, 10, 11, 12: Originalangaben. — Nr. 13, 14: Trans. Americ. Inst. Min. Eng. 1904, S. 310. — Nr. 15, 16: Originalangaben.

Tabelle 113.
Analysen von Rohblei und Elektrolytblei, Troy, N. Y.

	Cu Prozent	*Bi* Prozent	*As* Prozent	*Sb* Prozent	*Ag* pro Tonne Unzen	*Ag* pro Tonne Gramm	*Au* pro Tonne Unzen	*Au* pro Tonne Gramm	*Fe* Prozent	*Zn* Prozent
Rohblei	0,75	1,22	0,936	0,6832	358,89	12 161	1,71	53,18	—	—
Elektrolytblei	0,0027	0,0037	0,0025	—	0,32	10	keines	keines	0,0022	0,0018

Tabelle 114.
Analysen von Rohblei, Elektrolytblei und Schlamm, Troy, N. Y.

	Pb Prozent	*Cu* Prozent	*As* Prozent	*Sb* Prozent	*Ag* pro Tonne Unzen	*Ag* Prozent	*Fe, Zn Ni, Co* Prozent	*Bi*
Rohblei	96,73	0,096	0,85	1,42	275	0,855	—	—
Elektrolytblei	—	0,0013	0,00506	0,0028	0,22	0,00068	0,0027	Spuren
Schlamm, trocken	9,05	1,9	9,14	29,51	9366,9	29,13	0,49	„

Tabelle 115.
Analysen von Rohblei, Elektrolytblei und Schlamm, Troy, N. Y.

	Pb Prozent	*Cu* Prozent	*Bi* Prozent	*Ag* Prozent	*Sb* Prozent	*As* Prozent
Rohblei	87,14	1,40	0,14	0,64	4,0	7,4
Elektrolytblei	—	0,0010	0,0022	—	0,0017	Spuren
Schlamm	10,3	9,3	0,52	4,7	25,32	44,58

Die nachfolgenden, von dem Osaka Technical Analyzing Department veröffentlichten Analysen beziehen sich auf die in Japan gehandelten Bleisorten und geben vermutlich ein gutes Bild der auf den Weltmarkt kommenden Bleisorten.

Tabelle 116.
Rohbleianalysen des Osaka Technical Analyzing Department.

Prozent	Selby (Vereinigte Staaten)	Trail (Kanada)	Smelter (Vereinigte Staaten)	Chemical (England)	B. H. P. (Australien)	Enthoven (England)
Blei	99,9579	99,9890	99,9762	99,9693	99,9853	99,9851
Unlösliches	0,0040	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Wismut	0,0300	keines	0,0046	„	keines	0,0048
Kadmium	Spuren	„	0,0002	0,0007	Spuren	Spuren
Nickel	0,0001	Spuren	Spuren	0,0003	keines	„
Kobalt	keines	keines	„	Spuren	Spuren	„
Silber	0,0010	0,0025	„	0,0020	0,0009	0,0015
Mangan	0,0008	keines	0,0003	keines	keines	keines
Kupfer	keines	0,0003	keines	0,0097	„	„
Antimon	„	keines	0,0137	0,0149	0,0108	0,0160
Zinn	0,0004	0,0007	keines	keines	0,0004	keines
Arsen	0,0024	0,0020	0,0090	0,0002	keines	„
Zink	0,0003	0,0002	Spuren	Spuren	0,0001	Spuren
Eisen	0,0027	0,0053	0,0039	0,0029	0,0025	0,0026

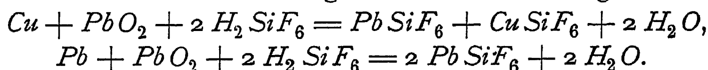
IX. Kapitel.

Elektrolyse von Bleilegierungen.

Die Raffination von Kupferbleilegierungen mit hohem Kupfergehalt kann in einigen Fällen von Wichtigkeit werden. Einerseits können solche Legierungen als sogen. „Böden" aus Bleikupferstein erhalten werden, so daß ein Verfahren zur Gewinnung beider Metalle von Wert ist. Andererseits geben manche Rohbleisorten beim Umschmelzen größere Mengen Gekrätz, die man besser der Hauptmenge der Elektroden nicht zusetzt, sondern getrennt mit wenigen Anoden von 80 bis 90 % Blei und darüber auf elektrolytischem Wege verarbeitet.

Dr. E. F. Kern führte in dem Laboratorium des Verfassers eine Reihe von Versuchen mit einer Legierung von 60 % *Pb*, 39 % *Cu* und 1 % *Ag* durch. Es wurde auch der Versuch gemacht, solchen Legierungen das Blei durch gleichzeitige Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure und Luft zu entziehen. Bei 21stündiger Behandlung gingen nur 2 % der Legierung in Lösung. Bei einem anderen Versuch wurde die Legierung zerkleinert, mit Brocken von elektrolytisch gefälltem Bleisuperoxyd gemengt und 3½ Tage mit einer Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei und Kieselfluorwasserstoffsäure stehen gelassen. Nach dieser Zeit war alles Blei und etwas Kupfer herausgelöst, und blieb ein poröser Kupferrückstand, der die Form der ursprünglichen Legierungsstücke beibehalten hatte. Es blieb auch etwas PbO_2 im Rückstand, da nicht genau die entsprechenden Mengen angewandt worden waren, um entweder nur das Blei allein oder beide Metalle in Lösung zu bringen.

Die chemischen Umsetzungen sind dabei die folgenden:



$$Cu + PbO_2 + 2\,H_2SiF_6 = PbSiF_6 + CuSiF_6 + 2\,H_2O,$$
$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SiF_6 = 2\,PbSiF_6 + 2\,H_2O.$$

Das Verfahren ist kein besonders aussichtsreiches. Man könnte zwar das in Lösung gegangene Blei bezw. Blei und Kupfer, ferner das Bleisuperoxyd und die Kieselfluorwasserstoffsäure wiedergewinnen, wenn man die Lösung mit einer Metallkathode und Kohleanoden elektrolysiert. Das Bleisuperoxyd fällt dabei an der Anode als harter, grünschwarzer, glänzender Niederschlag von guter Leit-

fähigkeit aus. Der Niederschlag ist glatter als die meisten elektrolytischen Metallfällungen. Die Reaktionen hierbei sind die Umkehrung der oben angegebenen. Die erforderliche Badspannung ist bei der Bleifällung rund 2,1, bei der Kupferfällung rund 1,7 Volt.

Eine ganz ähnliche Legierung wurde versuchsweise auch mit einer Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Eisenoxyd behandelt. Es ging dabei das Blei und etwas Kupfer in Lösung, letzteres infolge eines geringen Überschusses an Eisenoxydsalz. Der Rückstand hatte die Form der ursprünglichen Legierung, war sehr weich und porös und bestand aus Kupfer und Silber. Bei diesem Verfahren wäre die Lösung auf Blei elektrolytisch zu verarbeiten unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des Eisenoxydsalzes.

Das bei weitem beste Verfahren besteht darin, die Legierung in dem gewöhnlichen Bleielektrolyten, nur mit etwas niedrigerer Stromdichte, zu verarbeiten.

Bei einem solchen Versuche ergaben sich die nachstehenden Bedingungen: Stromdichte rund 12,5 Amp/Quadratfuß (134 Amp/qm), Elektrodenabstand: 1 bis 2 Zoll (25 bis 51 mm). Die Spannung betrug 0,15 bis 0,20 Volt und stieg später, sobald Schlamm entfernt werden mußte, auf 0,42 Volt. Die Lösung enthielt 4 % *Pb* und 15 % SiF_6. Die Anode war 1 Zoll (25 mm) dick. Der Schlamm mußte mehrmals entfernt werden, ehe die Anode vollständig zersetzt war.

Tabelle 117.

	Gramm
Anodengewicht	1778
Gefälltes Blei	732
Schlamm	340
Rest an Legierung	675

Dr. Kern füllte 85 g des Schlammes in eine kleine Bleibüchse mit durchbohrten Seitenwänden und elektrolysierte in einer Lösung von 20 % $CuSO_4 \cdot 5\, H_2O$ und 5 % H_2SO_4 mit Kupferkathoden.

Sobald sich der Schlamm etwas gesetzt hatte, wurden weitere 50 g zugefügt, so daß zusammen 135 g in Verwendung standen. Die Badspannung betrug 0,2 Volt, der Kupferniederschlag 100 g, der aus Silber und Bleisulfat bestehende Rückstand wog 37 g.

Diese Zahlen ergaben folgendes: 135 g Schlamm entsprechen rund 475 g der Legierung. Im Rückstand sind 4 g Silber und 33 g Bleisulfat. Ein kleiner Teil davon stammt vielleicht von der Bleibüchse, die etwas an Gewicht verloren hatte. Das Kupfer war, praktisch gerechnet, alles gewonnen worden. 8,8 % des Bleies.

waren anscheinend in Sulfat verwandelt worden. Ein Teil dieses scheinbaren Verlustes ist wohl auf ungenügendes Auswaschen des Schlammes zurückzuführen.

Beim Umschmelzen des kupferhaltigen Gekrätzes auf Stein reichert sich das Kupfer an. Jedenfalls ist es von Vorteil, das bei der endlichen Verarbeitung des Bleikupfersteins verloren gehende Blei wiederzugewinnen. Man könnte in der Raffinerie das Gekrätz sehr gut bei Rotglut zu besonderen Anoden umschmelzen und das Blei elektrolytisch gewinnen.

In Kapitel I sind Versuche über die Raffination von Hartblei mit 18,8 % *Sb* und von Reichblei aus dem Parkes- oder Pattinson-Verfahren beschrieben. Den Antimonschlamm, der größere mechanische Festigkeit hat, kann man direkt mit Antimonfluoridlösung raffinieren, wenn man nicht vorzieht, daraus auch Anoden zu gießen.

Das elektrolytische Bleiverfahren dürfte in kleinerem Maßstabe noch bei einigen anderen Verfahren verwendbar sein, so z. B. bei der Raffination von goldhaltigem Blei, wie es bei den Cyanidlaugereien gewonnen wird.

Versuche über die direkte Verarbeitung von Bleiglanz sind erfolglos geblieben.

Die Raffination von wismutreichem Rohblei wird in kleinerem Umfange speziell für die Erzeugung von Wismut betrieben.

Tabelle 118 zeigt die Zusammensetzung verschiedener Legierungen, welche unter Fällung reinen Bleies an der Kathode mit Erfolg raffiniert wurden. Tabelle 25 auf Seite 45 zeigt eine weitere Reihe solcher Legierungen, die versuchsweise von Senn raffiniert wurden[1]).

Tabelle 118.

Analysen von Bleianoden.

Pb Prozent	*Cu* Prozent	*Sb* Prozent	*As* Prozent	*Ag* Prozent	*Bi* Prozent	Stromdichte in Ampere pro Quadratfuß	Stromdichte in Ampere pro Quadratmeter	Schlamm enthält *Pb* Prozent
88,00	1,53	0,50	—	9,75	1,11	7	75	
82,37	2,22	0,77	—	14,60	0,19	7	75	
65,37	—	19,51	5,85	1,95	7,32	2	21	5,3
65,56	1,94	18,24	5,47	1,94	6,94	2	21	
82,79	0,97	9,12	2,73	0,97	3,42	2	21	
88,52	0,68	6,08	1,82	0,68	2,28	2	21	
60,00	39,00	—	—	1,00	—	4 — 7	43 — 75	
87,14	1,40	4,10	7,40	0,64	0,14	11,6 — 17	125 — 183	10,3

1) Z. f. Elektroch. **11**, 229 (1905).

X. Kapitel.

Analytische Methoden und Versuchsarbeiten.

Anodenschlamm. Man löst 1 g in HCl und $KClO_3$, kocht das Chlor ab, neutralisiert mit trockenem Natriumkarbonat und fügt einen Überschuß von Schwefelnatriumlösung zu. Diese stellt man sich dar, indem man Ätznatron mit H_2S sättigt, eine gleiche Menge Ätznatron zusetzt und abstehen läßt. Man erhitzt dann etwa 1 Stunde, filtriert, fügt 2 oder 3 g reinen Ätzkalis oder Ätznatrons zu und bestimmt das Antimon elektrolytisch.

Die nachstehenden Bemerkungen bezüglich der elektrolytischen Bestimmung des Antimons dürften von einigem Nutzen sein. Verwendet man eine glatte Platinkathode, so schlägt man darauf das Antimon aus einer ziemlich konzentrierten Brechweinsteinlösung nieder, der man etwas Salpetersäure zusetzt. Das ausfällende Sb_2O_3 löst man durch Zusatz von Weinsteinsäure wieder auf. Für die Ausfällung benutzt man eine Stromdichte von 1 bis 2 Amp/Quadratfuß (10,8 bis 21,5 Amp/qm). Nach der Fällung wird die Kathode mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Der Antimonniederschlag aus der in oben beschriebener Weise hergestellten Lösung ist schön glatt und für genaue Bestimmungen gut geeignet.

Der Verfasser beginnt die Elektrolyse in der Regel in der Kälte mit einer Stromstärke von 0,5 Amp. für eine Kathode von 20 Quadratzoll (121 qcm) Oberfläche. Während der Elektrolyse wird die Temperatur bis zu 70 ^{0} C. gesteigert und mit der Stromstärke auf 1,5 bis 2 Amp. hinaufgegangen. Nach etwa 3 Stunden wird mit dem Erhitzen aufgehört, abkühlen gelassen, die Kathode unter Strom herausgehoben, in destilliertes Wasser gesetzt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Abspülen mit Alkohol vor dem Trocknen bietet keinen Vorteil, da das Antimon sich keineswegs leicht oxydiert. Der Verfasser fand nach beiden Arten des Waschens das gleiche Gewicht.

Man fügt zu dem Filtrat verdünnte Schwefelsäure, erhitzt, filtriert $As_2 S_3 + S$ ab, gibt das gut getrocknete Filter und den Niederschlag zu etwa 40 ccm konzentrierter Salpetersäure und digeriert durch 6 bis 8 Stunden. Dabei gehen geringe Mengen Chlor fort, und wird das Filterpapier zerstört. Das Arsen bestimmt man nach der arsensauren Silbermethode von Pearce, die in zahlreichen Handbüchern beschrieben ist.

Für die Bestimmung von Kupfer, Silber, Wismut, Eisen und Blei wird eine neue Probe genommen, in Salpeter- und Weinsteinsäure gelöst, mit Soda neutralisiert, $Na_2 S$ zugesetzt, digeriert und filtriert. Es ist möglich, daß das Filtrat ebenfalls für die Bestimmung von Antimon und Arsen geeignet ist, doch hat die Methode mehrfach, vielleicht aus anderen, unbekannten Ursachen, fehlgeschlagen.

Die unlöslichen Sulfide werden mit dem Filter in einem kleinen Becherglase angezündet, wobei das Filter verkohlt. Man setzt konzentrierte Schwefelsäure zu, erhitzt zum Kochen, bis alle Kohle verschwunden ist und eine klare, grünliche Lösung erhalten wird. Es ist möglich, daß man mit Natrium- oder Kaliumbisulfat schneller zum Ziele gelangen würde.

Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser und leitet $H_2 S$ ein. Das eisenhaltige Filtrat wird zur Vertreibung des $H_2 S$ gekocht und mit Permanganat titriert. Die Sulfide löst man in der schon beschriebenen Weise wieder in $H_2 SO_4$. Man neutralisiert mit Soda und fügt sulfidfreies KCN zu. Pb und Bi bleiben als unlösliche Karbonate zurück, während Silber und Kupfer in Lösung gehen.

Die silber- und kupferhaltige Cyanidlösung wird angesäuert, das $AgCN$ abfiltriert und im Filtrat das Kupfer elektrolytisch bestimmt. Der Verfasser erhielt übrigens auch bei direkter Elektrolyse der Silberlösung gute Resultate. Als Stromquelle benutzt er hierzu ein einzelnes Trockenelement mit maximal 1,3 Volt Spannung. War die Lösung angewärmt, so benötigte man 4 bis 5 Stunden für die Ausfällung. Die Lösung wird dann unter dem Digestorium mit Salpetersäure angesäuert, HCN abgetrieben und der Rest elektrolytisch auf Kupfer verarbeitet. Man kann auch Kupfer und Silber getrennt bestimmen. Man löst 1 g des Schlammes in Salpetersäure, fällt das Silber als Chlorid, fällt das Filtrat mit Ammoniak, filtriert, und titriert mit KCN, während das Silber auf trockenem Wege in einer getrennten Probe in der Muffel bestimmt wird.

Das in der eingangs erwähnten Weise erhaltene Wismut- und Bleikarbonat löst man in verdünnter Salpetersäure, neutralisiert die Lösung nahezu mit Ammoniak, erhitzt und fügt einige Tropfen HCl

zu, um das Wismut nach dem Verfahren von Ledoux[1]) als *BiOCl* auszufällen. Das Oxychlorid wird im Gooch-Tiegel bei 100^0 getrocknet und gewogen. Ein recht zweckentsprechendes Filter für Gooch-Tiegel besteht in einer kleinen Scheibe Filtrierpapier von der Größe des Tiegelbodens.

Das vom *BiOCl* ablaufende Filtrat versetzt man mit Schwefelsäure, scheidet das Bleisulfat durch Einengen aus und bestimmt das Blei nach einer der üblichen Methoden.

Die Untersuchung von metallischem Antimon kann geradeso wie die Analyse des Schlammes vorgenommen werden. Natürlich läßt man jene Elemente von Anfang an ohne Berücksichtigung, welche bestimmt im Antimon nicht vorkommen.

Güldisch-Silber. Die Raffinerien und Probierämter in den Vereinigten Staaten benutzen in der Regel das nachstehende Verfahren: Die Bestimmung des Silbers erfolgt nach dem Verfahren von Gay-Lussac durch Fällung mit Chlornatrium, obwohl die Titration mit Thiocyanat, wenn nicht zu große Mengen Kupfer zugegen sind, ebenfalls gute Resultate gibt. Für die Bestimmung des Goldes digeriert man in einem Porzellantiegel 5 g des Materials mit verdünnter Salpetersäure (1 : 6), bis nichts mehr in Lösung geht. Man dekantiert die Lösung, setzt stärkere Salpetersäure (1 : 1) zu und kocht so lange, bis die Farbe des Goldes sich geändert hat. Man wäscht dann wiederholt mit heißem Wasser, trocknet und wägt. In der Münze in San Franzisko setzt man der Probe für die Goldbestimmung 400 Teile Gold zu und macht eine Kontrollbestimmung mit einer Legierung, die 400 Teile Goldes enthält. Man treibt mit Blei ab, scheidet mit Säure und wägt. Aus der Kontrollprobe erhält man die Differenz.

Zur genauen Bestimmung des Goldes sollte man sich eine Legierung von annähernd den gleichen Gold-, Silber- und Kupfergehalten, die in dem Güldisch-Silber zu erwarten sind, herstellen, in beiden Fällen mit dem gleichen Quantum Blei abtreiben und beide Könige in gleicher Weise scheiden und weiterbehandeln. Auf diesem Wege arbeitet man in der Münze in Philadelphia.

Die Probenahme für das Güldisch-Silber erfolgt in der Weise, daß man das Material in einem Graphittiegel einschmilzt, gut mischt und vergießt; nachdem $^1/_3$ bis $^2/_3$ des Tiegelinhaltes vergossen worden ist, entnimmt man in zwei kleinen Tiegeln Proben aus dem Gießstrahle. Beide Proben werden getrennt granuliert und

---

1) Low, Technical Methods of Ore Analysis, S. 55.

untersucht. Stimmen sie nicht überein, so werden die Barren nochmals umgeschmolzen[1]).

Elektrolytblei. 500 g Blei wurden gereinigt und durch Hämmern oder Walzen in dünnes Blech übergeführt. Man muß dabei besonders darauf achten, daß sowohl Hammer als Amboß vollständig rein und blank sind, damit kein Eisen in die Probe eingeführt wird. Das Blei wird auf einer warmen Platte in einem großen Becherglase mit 500 ccm Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewicht und 1000 ccm Wasser in Lösung gebracht. Wird die Lösung zu heiß, so raucht sie sehr stark und läuft leicht über. Man muß daher die Probe fortwährend beobachten, bis der größte Teil des Bleies gelöst ist. Aus dem gleichen Grunde ist es zu empfehlen, daß man die Probe in nicht zu dünne Streifen walzt oder hämmert.

Nachdem das ganze Blei gelöst ist, erscheint sie im allgemeinen vollständig klar; nur wenn mehr als 0,02 bis 0,03 % Antimon oder etwas Zinn zugegen sind, so zeigt sich einige Trübung[2]). Man verdünnt dann die Lösung auf nahezu 2 Liter, um das Auskristallisieren von Bleinitrat beim Abkühlen zu verhindern. Ist die Lösung nicht ganz klar, so wird sie in einem 2000 ccm-Meßkolben filtriert, sonst einfach übergefüllt. Man setzt 145 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu, die vorher mit Wasser verdünnt wurde, und füllt bis zur Marke auf. Nach dem Absitzen gießt man 1700 ccm der Lösung durch ein großes Filter. 100 g Blei als Sulfat nehmen 23 ccm Raum ein. Die Lösung enthält also $\frac{1700}{1885}$ der Verunreinigungen in 500 g Blei, entspricht also 451 g Blei.

Die 1700 ccm werden eingedampft, bis H_2SO_4-Dämpfe entweichen. Man nimmt mit 50 ccm Wasser auf und filtriert das Bleisulfat ab. Das Bleisulfat digeriert man mit reiner Schwefelnatriumlösung, filtriert und setzt das Filtrat zu der anderen Schwefelnatriumlösung zu, die man später erhält. Das Filtrat vom Bleisulfat wird in der Wärme mit H_2S einige Zeit behandelt, und setzt man das Einleiten bis zum Abkühlen fort. Nach vollständigem Absetzen wird filtriert, im Filtrat Eisen und Zink bestimmt, während man die Sulfide mit Na_2S behandelt. Antimon und Arsen bestimmt man in gleicher Weise, wie dies bei der Untersuchung des Schlammes beschrieben wurde.

1) Nach Angaben der Selby Smelting and Lead Company.
2) Classen, Quantitative Chemische Analyse durch Elektrolyse.

Die unlöslichen Sulfide des Bleies, Wismuts, Kupfers und Silbers löst man in Salpetersäure, neutralisiert mit kohlensaurem Natron und fügt *KCN* hinzu. Blei- und Wismutkarbonat werden abfiltriert, das Filtrat säuert man unter dem Abziehherde mit H_2SO_4 an, filtriert das *AgCN* ab und kocht die Lösung bis zum Austreiben des *HCN*. Man bestimmt dann das Kupfer in nachstehender Weise: Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, wobei man die Flüssigkeitsmenge möglichst klein, z. B. auf etwa 50 ccm, hält. Man fügt essigsaures Ammoniak zu und teilt in zwei gleiche Teile. Zur einen Hälfte fügt man einen Überschuß von Ferrocyankalium, filtriert den roten Niederschlag sofort ab und läßt, falls erforderlich, zweimal durch das Filter laufen. Beiden Lösungen fügt man 1 ccm Essigsäure zu. Zu der vom Kupfer befreiten Hälfte setzt man die gleiche Menge Ferrocyankalium zu und titriert mit einer schwachen Kupfersulfatlösung von bekanntem Gehalte auf Farbengleichheit. Nach jedem Kupferzusatz wartet man 1 Minute, bis sich die Farbennuance endgültig entwickelt hat[1]).

Der Niederschlag von Cyansilber wird nicht weiter verwendet, da man den Silbergehalt des Bleies durch Abtreiben einer besonderen Probe bestimmt.

Zur Bestimmung des Wismuts löst man das Blei- und Wismutkarbonat in verdünnter Salpetersäure und fällt das Wismut als *BiOCl* nach dem bei der Analyse des Schlammes beschriebenen Verfahren von Ledoux.

Zur Erzielung genauer Resultate ist es erforderlich, Kontrollanalysen der Salpeter- und Schwefelsäure durchzuführen. Die zur Anwendung kommenden Mengen dieser Säuren werden nahezu zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in gleicher Weise wie das Bleimuster untersucht.

Die Resultate der Analyse des Elektrolytbleies hängen sehr von dem genauen Arbeiten des Chemikers ab, wenn man falsche Zahlen möglichst vermeiden will. Eine Fehlerquelle liegt in den verwendeten Chemikalien, welche natürlich nicht absolut rein sind und geringe Mengen von Eisen, Kupfer, Arsen und Antimon enthalten. Man braucht etwa das gleiche Gewicht an Salpetersäure, als die zu untersuchende Probe Blei beträgt. Eine Kontrollanalyse der Säuren ist daher unerläßlich. So fand z. B. der Verfasser einmal in einer Bleiprobe einen Kupfergehalt von 0,0010 %, während sich

---

1) Crooke, Select Methods of Chemical Analysis, S. 338.

durch Kontrollanalyse der Säuren herausstellte, daß das ganze Kupfer aus den Chemikalien stammte.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, die von verschiedenen Untersuchungsstellen mit der gleichen Bleiprobe erhalten wurden.

Tabelle 119.

Fe Prozent	*Zn* Prozent	*Sb* Prozent	*Cu* Prozent	*As* Prozent	*Bi* Prozent	*Ag* Prozent	Analytiker
0,000 23	0,0004	0,0007	0,000 43	0,000 05	keines	0,00003	Betts.
0,000 32	—	—	0,000 45	—	—	—	
0,000 40	—	—	0,000 45	—	—	—	
0,002 2	0,0079	0,0013	0,001 3	0,006 5	—	0,000 16	New York, Nr. 1.
0,003 7	0,0042	0,0007	0,001 2	0,009 2	—	0,0003	„ „ „ 2.

Da das Blei elektrolytisch gefällt wurde und kein Zink enthalten konnte, sind die bezüglichen Zahlen der New Yorker Analysen jedenfalls falsch. Die Eisen- und Kupferbestimmungen des Verfassers wurden dreimal ausgeführt und stimmen, besonders beim Kupfer, gut überein. Sehr schlecht ist die Übereinstimmung bei Arsen und Silber, doch können da auch die Resultate des Verfassers falsch sein. Beim Hämmern oder Walzen der Proben kann leicht Eisen eingeführt werden, weshalb der Verfasser seine bezüglichen Zahlen für richtiger hält. Das gefällte Bleisulfat hält gern etwas Antimon zurück, so daß die beiden Resultate mit 0,0007 % *Sb* etwas zu niedrig sein dürften.

Die nachstehenden Analysen wurden an dem gleichen Muster durchgeführt, und zwar die eine von Dr. Wm. Valentine in Trail, die andere von Ledoux & Cie. in New York.

Tabelle 120.

Cu Prozent	*Sb* Prozent	*Fe* Prozent	*Sn* Prozent	*Ag* Prozent	Analytiker
0,0003	0,0060	0,0003	0,0049	0,0006	Valentine.
0,0020	0,0010	0,0046	0,0095	0,0006	Ledoux & Cie.

Das Silber zeigt gute Übereinstimmung. Die niedrigeren Zahlen für Kupfer und Eisen sind auf geringere Verunreinigungen, sei es auf mechanischem Wege oder durch die Chemikalien, zurückzuführen. Die Summe von *Sb* und *Sn* beträgt bei Valentine 0,0105 %, bei Ledoux & Cie. 0,0109 %, es scheint also da in einem Falle eine unvollständige Trennung vorzuliegen.

Antimon, Arsen und Zinn können in der Lösung der Sulfide durch Elektrolyse getrennt werden, da dann nur Antimon, und zwar quantitativ ausfällt.

Schlacke vom Schlammschmelzen. Diese enthält Antimon, Arsen, Blei, Wismut, Kupfer, Eisen, Kieselsäure und Schwefel. Man löst in HCl, setzt $KClO_3$ zu, kocht das Chlor aus, neutralisiert mit kohlensaurem Natrium und bestimmt Antimon und Arsen wie bei der Analyse des Schlammes. Dasselbe gilt für die unlöslichen Sulfide.

Elektrolyt. Zur Bestimmung der freien Säure setzt man in Trail ein gleiches Volumen Alkohol zu und titriert mit KOH und Phenolphthalein unter entsprechender Korrektur für einen eventuellen Eisen- oder Tonerdegehalt. Für die Bleibestimmung setzt man H_2SO_4 zu, filtriert und bestimmt das Blei nach der Molybdatmethode. Der Verfasser wendet in seinem Laboratorium das nachstehende Verfahren an: Man setzt alkoholische Kaliumazetatlösung zu, filtriert K_2SiF_6 ab, wäscht mit verdünntem Alkohol, bringt den Niederschlag samt dem Filter mit destilliertem Wasser in ein Becherglas, erhitzt zum Kochen und titriert mit $NaOH$ und Phenolphthalein oder noch besser mit Rosolsäure als Indikator. Die Art der Bleibestimmung ist schon oben beschrieben. Man kann auch neutrales Ammoniumsulfat zusetzen, filtrieren und das Bleisulfat bestimmen. Das Filtrat titriert man mit Normalammoniak und Cochenille in der Kälte. Andere Bestimmungen im Elektrolyten werden selten durchgeführt. Für die Bestimmung der freien HF setzt man zu der heißen Lösung heiße Borsäure von bekannter Stärke, bis ein bleibender Niederschlag von Kieselsäure auftritt. Es tritt dabei folgende Reaktion auf:



$$4HF + B(OH)_3 = BHF_4 + 3H_2O.$$

Man kann auch das Blei mit H_2S fällen, filtrieren und die Lösung so lange stehen lassen, bis aller H_2S entwichen oder oxydiert ist. Man bestimmt dann HF und H_2SiF_6 nach dem bei der Analyse der Kieselfluorwasserstoffsäure beschriebenen Verfahren.

Kupfersilberstein vom Schlammschmelzen. Um den Schwefel zu bestimmen, löst man in konzentrierter Salpetersäure. Dadurch oxydiert sich der Schwefel ganz oder zum größten Teil. Man verdünnt und filtriert. Aus dem Filtrat wird das Silber mit HCl ausgefällt. Das Filtrat fügt man zu dem unlöslichen Rückstande, setzt $KClO_3$ zu und verdampft zur Trockne. Hierauf setzt man etwas HCl zu, um die Salze in Lösung zu bringen, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und filtriert. Zu dem Filtrat setzt man HCl und $BaCl_2$. Zur Bestimmung von Blei, Kupfer und Silber löst man 1 g in kochender, konzentrierter Schwefelsäure, kühlt ab, verdünnt, filtriert das $PbSO_4$ ab und titriert nach der Molybdatmethode von

Alexander. Im Filtrat bestimmt man das Silber mit NH_4CNS, filtriert, setzt Ammoniak zu, filtriert und bestimmt im Filtrat das Kupfer mit KCN. Zur Bestimmung des Antimons schmilzt man 1 g im Porzellantiegel mit 3 g Schwefel und 4 g Natriumkarbonat, nimmt mit Wasser auf, filtriert, setzt H_2SO_4 zu, um die Sulfide auszufällen, löst diese in HCl und $KClO_3$, kocht das Chlor aus, reduziert mit Natriumsulfit, kocht die SO_2 aus und titriert mit Permanganat.

Bei der Bestimmung des Antimons aus der Chloridlösung mittels Permanganat, muß man ein ziemliches Flüssigkeitsvolumen anwenden und die Lösung kalt halten. Außerdem ist ein genügender Salzsäuregehalt erforderlich, damit beim Zusatze des Permanganats keine Bräunung eintritt. Andererseits darf der Salzsäuregehalt nicht zu hoch sein, da das Permanganat zu rasch zerstört und der Farbenumschlag gestört wird. Bei der Reduktion mit Natriumsulfit setzt der Verfasser dieses der Lösung zu, welche $^1/_2$ bis $^1/_3$ konzentrierte Salzsäure enthält, und erhitzt langsam zum Sieden, um der schwefligen Säure genügende Zeit für die Reaktion zu geben. Man dampft dann etwa ein Drittel des Volumens ab, läßt abkühlen, verdünnt, setzt eventuell noch etwas Salzsäure zu und titriert. Um ein ganz sicheres Resultat zu erhalten, setzt man nach Beendigung der Titration nochmals Natriumsulfit und Salzsäure zu, erhitzt ganz langsam zum Sieden, kocht und titriert nochmals.

Kieselsäurebestimmung im Schlamme. 5 g Schlamm werden mit mäßig konzentrierter Salpetersäure und Borsäure behandelt. Man filtriert, fällt das Silber mit Salzsäure und verdampft mehrmals mit Salzsäure zur Trockne. Der Rückstand von der salpetersauren Lösung wird ebenfalls mehrmals mit Salzsäure abgedampft. Beide Rückstände nimmt man mit Salzsäure auf und filtriert den unlöslichen Rückstand ab. Den Rückstand, welcher bei der Behandlung des Schlammes mit Salzsäure bleibt, behandelt man mit Königswasser und filtriert. Das Unlösliche wird verascht, geglüht und gewogen. Man setzt reine Flußsäure zu, raucht den Überschuß und die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure ab, bestimmt das Gewicht des Rückstandes und rechnet die Gewichtsdifferenz als Kieselsäure.

Antimonfluoridlösung. Man titriert gewöhnlich die Probe mit Permanganat, nachdem man mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert hat. Entsteht dabei eine starke gelbe Färbung, so war entweder die zugesetzte Menge Salzsäure zu gering oder die genommene Probe zu konzentriert. Man kann auch die Lösung gegen Eisenoxydul einstellen, und entsprechen dann 56 Teile Eisen 60 Teilen Antimon.

Versuchsarbeiten. Für die versuchsweise Herstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure füllt man 15- bis 20prozentige Flußsäure in eine Bleipfanne und fügt einen Überschuß von fein gemahlenem Feuersteine zu. Dieser löst sich leichter als kristallisierter Quarz. Man erhitzt, jedoch nicht bis zum Sieden, so lange, bis die Lösung mit Kieselsäure gesättigt ist und keine stechenden Flußsäuredämpfe mehr entweichen. Für die Herstellung der Bleilösung fügt man die entsprechende Menge Bleiweiß zu. Dieses enthält in der Regel 80 % metallisches Blei. Gelatine oder Leim wird dem Elektrolyten als konzentrierte, heiße wässerige Lösung zugesetzt.

Kleine elektrolytische Versuchsbäder stellt man am besten aus Holz her und tränkt sie längere Zeit in heißem Paraffin. Um den

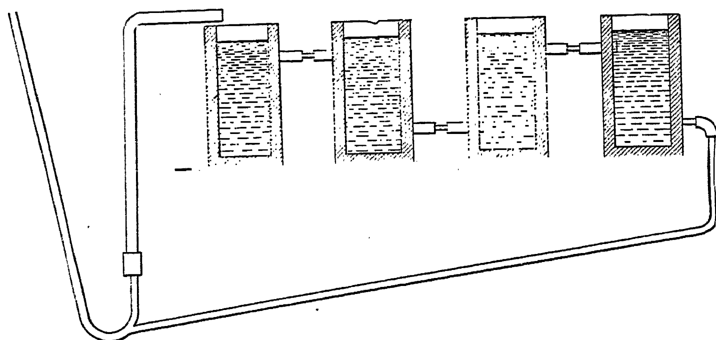


Fig. 66.

Überzug noch zu verstärken, bringt man nach dem Abkühlen geschmolzenes Paraffin in das Gefäß und verteilt es durch Herumschwenken möglichst gleichmäßig auf die Innenwände.

Die Zirkulationseinrichtungen für Versuche sind in Fig. 66 dargestellt. Den Versuchsbädern gibt man rechteckige Form. Bezüglich Stromdichte, Badspannung, Temperatur, erzeugte Produkte usw. sind die Verhältnisse die gleichen wie beim Arbeiten im industriellen Maßstabe.

Leitfähigkeitsbestimmungen führt man mit einer für praktische Zwecke genügenden Genauigkeit in kleinen, paraffinierten Kästen von etwa 3 Zoll (75 mm) im Quadrat und gleicher Tiefe durch, welche man an ihren Enden mit zwei Elektroden aus reinem Bleiblech versieht. Nachdem die Maße der Gefäße bekannt sind und man das Volumen der eingefüllten Lösung kennt, kann man den Flüssigkeitsquerschnitt berechnen. Während des Stromdurchganges rührt man die Lösung und berechnet den Widerstand aus den Ab-

lesungen am Volt- und Amperemeter. Da die Polarisationsspannung bei der Bleifällung unter 0,02 Volt liegt, so ist die Methode genügend genau.

Bei Versuchen über Antimonfällung mit Bleistangen als Anode verwendet man hohe Kästen, ebenfalls von etwa 3 Zoll (75 mm) im Quadrat mit einer einzigen Anode von der in der Praxis verwendeten Länge. Man kann dann ein industrielles Antimonbad sich einfach als eine große Anzahl solcher Einheiten denken, bei denen nur die Zwischenwände fehlen.

Bei Versuchen mit kleinen Mengen Schlamm verwendet man am besten gewöhnliche Abdampfschalen aus Porzellan. Bei größeren Versuchen mit 10 bis 20 Pfund ($4^1/_2$ bis 9 kg) bedient man sich großer Steinzeugtöpfe von 60 bis 80 Liter Fassung. Zum Erhitzen und Mischen leitet man durch Bleirohre Dampf ein. Mit Antimonfluoridlösungen arbeitet man am besten in gestrichenen Bleiwannen oder paraffinierten Holzgefäßen. Für das Rösten von Schlamm mit Schwefelsäure nimmt man am besten gußeiserne Platten, die von unten erhitzt werden.

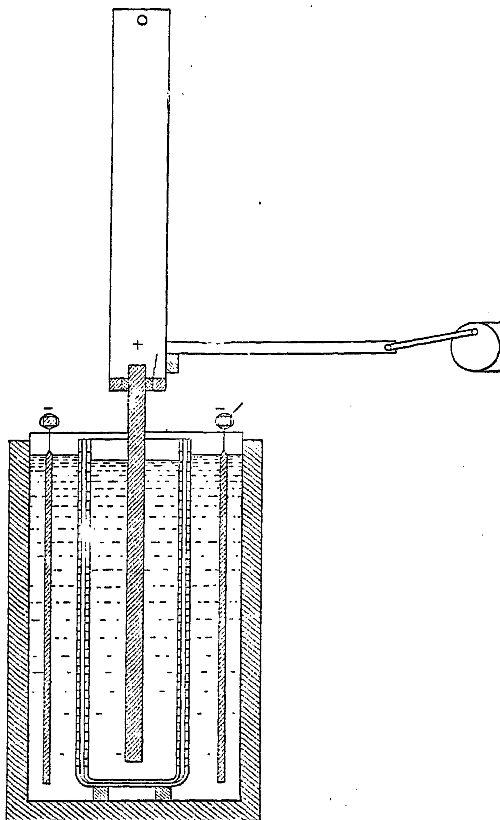


Fig. 67.

Für Elektrolyse in Ferrisulfatlösung in kleinem Maßstabe leistet das in Fig. 67 dargestellte Gefäß für 25 bis 50 Amp. gute Dienste. Die Anoden sind mittels Blei in einen Schlitz eines Brettes eingegossen und hängen von der Zimmerdecke herab. Für Arbeiten, welche nur wenige Wochen dauern, kann man die Bleiwanne und das Diaphragma mit gewöhnlichem Lot, 2 bis 3 Teile Blei auf 1 Teil Zinn, zusammenlöten.

Für die Reduktion von Bleiantimonschlacken verwendet man eine als Kathode geschaltete Bleipfanne, in welche man die Schlacke verteilt, und hängt ein Bleiblech als Anode darüber.

Für Versuche in geschmolzenem Zustande fällt man Bleichlorid aus Chlorat oder Acetat mittels Chlornatrium, schmilzt es in einem Porzellantiegel ein und verwendet zwei Kohlenstäbe als Elektroden. Das reduzierte Metall tropft von der negativen Elektrode auf den Tiegelboden. Man muß den Tiegel gut bedeckt halten, um den Luftzutritt zu verhindern. In dem Verhältnis, als die Schlacke reduziert wird, füllt man neues Material nach.

In Trail baute man, um das Verhalten des Anodenschlammes zu beobachten, ein Versuchsbad mit einer Anode von industrieller Größe. Das Bad war etwa 6 Zoll (152 mm) breit, 30 Zoll (762 mm) lang und 42 Zoll (1070 mm) tief und war an den Enden mit Glaswänden versehen. Für den speziellen Fall war dieses Versuchsbad nicht verwendbar, da der Elektrolyt zu dunkel und trübe wurde.

XI. Kapitel.

Bibliographie.

Keith-Verfahren: Engineering and Mining Journ., 1878, Bd. XXVI, S. 26.

Tommasi-Verfahren: Compt. rend. 1896, Bd. 122, S. 1476; siehe auch Z. f. Elektroch., Bd. III, 1896 bis 1897, S. 92, 310, 341.

Glaser, Bleifällung: Z. f. Elektroch., Bd. VII, 1900, S. 365 bis 369 und 381 bis 386.

Borchers, Elektrometallurgie: Bleiraffination mit geschmolzenen Elektrolyten.

Senn, Zur Kenntnis der elektrolytischen Bleiraffination: Z. f. Elektroch. Bd. XI, 1905, S. 229.

Mennicke, Elektrische Zinngewinnung und Zinnraffination mit Fluß- und Kieselflußsäure: Z. f. Elektroch., Bd. XII, 1905, S. 112, 136, 161, 181.

Whitehead, Elektrolytische Raffination von Blei usw.: Mines and Minerals, Bd. XXV, 1905, S. 288.

Jacobs, Blei- und Silberraffination bei den Canadian Smelting Works, Trail B. C.: British Columbia Mining Record, Dezember 1904, S. 410.

Betts, Elektrolytische Bleiraffination: Trans. Americ. Institute of Mining Engineers; siehe auch Electrochem. and Metallurg. Ind., August 1903, S. 407.

Haber, Bericht über die Elektrochemie in den Vereinigten Staaten: Electrochem. Ind., Bd. I, 1903, S. 381; Z. f. Elektroch. 1903, S. 390.

Ulke, Die elektrolytische Raffination von unreinem Rohblei: Engineering and Mining Journ. 1902, 11. Oktober.

Betts, Elektrolytische Behandlung von Elektrolytschlämmen: Electrochem. and Metallurg. Ind., Bd. III, 1905, S. 141, 235.

— Broschüren für Propagandazwecke. September 1901, März 1904.

Hofmann, Neuere Verbesserungen in der Bleiverhüttung: Mineral Industry, Bd. XI, 1902, S. 453; Bd. XIV, 1905, S. 67.

Betts und Kern, Das Bleivoltameter.

Betts, A. G., Elektrolytisches Verfahren zur Bleiraffination (Verwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure usw.). Patente in:
Vereinigte Staaten: Nr. 679824 vom 6. August 1901.
Mexiko: Nr. 2144 vom 19. August 1901.
Kanada: Nr. 72068 vom 2. Juli 1901, übertragen an die Canadian Smelting Works.
Großbritannien: Nr. 1758 vom 25. Januar 1901.
Spanien: Nr. 28516 vom 16. September 1901 (erloschen).
Australien: Nr. 1205 vom 3. August 1904.

— Elektrolytisch niedergeschlagenes Blei. Patente in:
Vereinigte Staaten: Nr. 713278 vom 11. November 1902; Neuausgabe Nr. 12117 vom 9. Juni 1903.

— Elektrolytische Raffination von Blei und Bleilegierungen (Niederschlagen von kompaktem Blei). Patente in:
Vereinigte Staaten: Nr. 713277 vom 11. November 1902; Neuausgabe Nr. 12301 vom 3. Januar 1905.
Australien: Nr. 1226 vom 5. August 1904.
Spanien: Nr. 29567 vom 2. Juli 1902 (erloschen).
Italien: Nr. 156177 vom 23. Juli 1902 (erloschen).
Mexiko: Nr. 2261 vom 3. Juli 1902.
Kanada: Nr. 77357 vom 9. September 1902, übertragen an die Canadian Smelting Works.
Großbritannien: Nr. 7661 vom 1. April 1902.
Deutschland: Nr. 31374 B. 40 C. vom 1. April 1902 (angemeldet).
Frankreich: Nr. 320097 vom 9. August 1902 (erloschen).
Belgien: Nr. 162413 vom 1. April 1902 (erloschen).

— Apparat zur elektrolytischen Bleiraffination (Kompression des gefällten Bleies). Patente in:
Vereinigte Staaten: Nr. 679357 vom 30. Juli 1901.
Südaustralien: Nr. 5354 vom 8. August 1901.
Großbritannien: (erloschen).
Deutschland: Nr. 134861 vom 30. Juli 1902 (erloschen).

— Verfahren zur Behandlung von Anodenrückständen (mit Chlor). Patent in:
Vereinigte Staaten: Nr. 712640 vom 4. November 1902.

— Anlage zur elektrolytischen Metallfällung. Patent in:
Vereinigte Staaten: Nr. 789353 vom 9. Mai 1905.

— Verfahren zur Behandlung der bei der elektrolytischen Metallraffination als Nebenprodukt abfallenden Metallgemische. Patente in:
Vereinigte Staaten: Nr. 793039 vom 20. Juni 1905.
Mexiko: angemeldet 8. Mai, erteilt 8. Juli 1905.

Großbritanien: Nr. 15298, 1904.
Australien: Nr. 3050 vom 27. April 1905.
Kanada: Nr. 94675 vom 27. März 1905.
Deutschland: Anmeldung B. Nr. 39592, schwebt.

Betts, A. G., Verfahren zur elektrolytischen Fällung von Antimon. Patente in:
Vereinigte Staaten: Nr. 792307 vom 13. Juni 1905.
Mexiko: erteilt am 8. Mai 1905.
Kanada: Nr. 94674 vom 15. August 1905.
Australien: Nr. 3049 vom 27. April 1905.
Großbritannien: Nr. 15294 vom 8. Juli 1904.

— Elektrolytischer Apparat (Herstellung von Ferrisulfat usw.). Patent in:
Vereinigte Staaten: Nr. 850127 vom 16. April 1907.

— Apparat zur elektrolytischen Bleiraffination (mit Kupfer ausgekleidete Bäder). Patent in:
Vereinigte Staaten: Nr. 803543 vom 7. November 1905.

— Elektrolytisches Verfahren mit unlöslichen Anoden (Herstellung von Ferrisulfat usw.). Patent in:
Vereinigte Staaten: Nr. 803543 vom 7. November 1905.

— Elektrolytische Raffination von Silber (Scheidung in Methylsulfat usw.). Patente in:
Vereinigte Staaten: Nr. 795887 vom 1. August 1905.
Kanada: Nr. 94676 vom 27. März 1905.

— Elektrolytische Raffination von Metallen. Patente in:
Kanada: Nr. 94676 vom 27. März 1905.
Vereinigte Staaten: erteilt am 18. Juni 1907.

— Apparat zur elektrolytischen Bleiraffination (Kontaktsystem). Patent in:
Vereinigte Staaten: Nr. 827702.

Kern E. F., übertragen an A. G. Betts: Behandlung von Anodenschlamm (Rösten mit Schwefelsäure). Patent in:
Vereinigte Staaten: Nr. 863601 vom 7. November 1905.

Truswell, R., Anodenform. Patent in:
Vereinigte Staaten: Nr. 823977 vom 19. Juni 1906.

Miller, J. F., Bäderauskleidung für elektrolytische Anlagen. Patent in:
Vereinigte Staaten: Nr. 857886 vom 25. Juni 1907.

— Gießen von Metallblechen. Zur Hälfte übertragen an W. H. Aldridge. Patent in:
Vereinigte Staaten: Nr. 857885 vom 25. Juni 1907.

Anhang.

I. Nachtrag.

Anlage der Consolidated Mining and Smelting Company of Canada, Limited, in Trail, Britisch-Kolumbien.

Die Anlage der genannten Gesellschaft war die erste elektrolytische Bleiraffinerie. Sie liegt an dem Westufer des Columbia-River, nur wenige Meilen nördlich von der Grenze. Trail hat Eisenbahnverbindung mit Roßland, welches andererseits von der Great Northern Railroad berührt wird. Andererseits ist Trail auch im Norden an das Netz der Canadian Pacific angeschlossen.

Die Anlage in Trail ist, abgesehen von einigen durch Vergrößerungen hervorgerufenen Stillständen, seit 1902 im Betriebe. Ihre derzeitige Leistungsfähigkeit beträgt 80 Tonnen pro Tag, wenn auch gegenwärtig nur etwa 45 Tonnen pro Tag zur Verarbeitung kommen. Voraussichtlich wird in Kürze genügend viel Blei an Ort und Stelle selbst erzeugt werden, um die Anlage voll zu beschäftigen. Die Anlage selbst und ihr Betrieb wurde durch eine sehr fähige Geschäftsleitung auf einen hohen Grad der Vollkommenheit gebracht, und sind in ihr zahlreiche erwähnenswerte Erfahrungen gesammelt worden.

Die erforderliche Kraft wird von der West Kootenay Light and Power Company aus ihrer etwa 25 bis 30 Meilen nördlich gelegenen Anlage in Bonnington Falls als dreiphasiger Drehstrom von 60 Perioden bei 22000 Volt Primärspannung geliefert. Der Strom wird in einer etwa eine halbe Meile von der Raffinerie nahe der Schmelzhütte gelegenen Unterstation auf 550 Volt herunter transformiert. Die Kraftanlage der Raffinerie enthält einen 600 P. S.-Motor der Canadian General Electric für 60 Perioden, 550 Volt, welcher mit einer elektrolytischen Dynamo der gleichen Firma für 3600 Amp., 60 bis 110 Volt, direkt gekuppelt ist. Dieses Aggregat liefert den Strom für die Bleibäder. Ein 165pferdiger Westinghouse-Drehstrommotor für 550 Volt ist mit einer 150 Kilowatt-Dynamo

für 3500 Amp., 30 Volt bei 580 Touren, direkt gekuppelt. Diese liefert derzeit den Strom für die elektrolytischen Antimonbäder. Für Kraftzwecke ist noch eine Gleichstromdynamo für 125 Volt vorhanden, welche auch den Kran bedient. Dieser erfordert im Betriebe rund 2 P. S. Die Pumpen erfordern 2 bis 3 P. S., die von einem Drehstrommotor geliefert werden. Die Zentrifugalpumpen für das Blei verbrauchen 3 P. S., jede bei einer Förderhöhe von 6 Fuß (1,8 m). Der durchschnittliche Kraftverbrauch für die verschiedenen Zwecke dürfte 5 P. S. nicht erreichen, der maximale Kraftbedarf etwa 12 P. S. nicht übersteigen.

Der Bäderraum ist 50 Fuß (15,25 m) breit und 315 Fuß (96 m) lang und in folgender Weise unterteilt: An dem Südende dient zunächst ein Raum von 18 × 40 Fuß (5,5 × 12 m) für das Aufhängen und Strecken der Kathoden. In dem Hauptgebäude ist ein Zwischenraum von rund 4 Fuß (1,2 m) Breite an den Wänden frei gelassen, während der Block von 132 Bädern eine Länge von etwa 96 bis 97 Fuß (rund 30 m) einnimmt. Diese Bäder sind kaskadenförmig in sechs Doppelreihen von je elf Bäderlängen angeordnet. Die obersten Bäder sind etwa 47 Zoll (1,25 m), die untersten 20 Zoll (0,5 m) über dem ebenen Hüttenboden aufgestellt.

An dem unteren Ende dieser Bäder ist ein schmaler Raum vorgesehen, welcher die Gerinne für die Lösung enthält. Dann kommt quer durch das Gebäude eine Reihe von Klärbottichen, welche je 7 Fuß 6 Zoll (2,25 m) lang und 6 Fuß 3 Zoll (1,9 m) breit sind. Auf diesen Raum folgt ein Platz von 17 Fuß (5,2 m) Breite, welcher mit gußeisernen Platten belegt ist. Dieser Raum dient als Lager für die in kleinen Karren liegenden Elektroden und als Arbeitsraum für sonstige Zwecke. Es folgt eine weitere Reihe von sechs Waschgefäßen von der gleichen Größe, wie oben angegeben, dann ein 3 Fuß (0,9 m) breiter Raum für Gerinne und für die Verbindungen der Kupferschienen. Daran schließt sich ein zweiter Bäderblock in sechs Kaskaden, welcher 54 Fuß (16,5 m) der Gebäudelänge in Anspruch nimmt. Der nächste Raum für Gerinne und Kupferverbindungen beansprucht weitere 3 Fuß (0,9 m) Breite. An diesen schließt sich der dritte Bäderblock mit 60 Bädern in fünf Kaskaden, welcher 13,5 m Gebäudelänge ausfüllt. Dieser Bäderblock ist mit Rücksicht auf Rohmaterialmangel noch nicht in Betrieb gewesen, soll jedoch bald in Betrieb kommen. In der Zwischenzeit wurde die zur Verfügung stehende Stromstärke entsprechend herabgesetzt. Auf diesen dritten Bäderblock folgt eine Reihe von Lagergestellen für die Elektroden von etwa 16 Fuß (rund 5 m) Länge,

welche die ganze Breite des Gebäudes mit Ausnahme der Seitengänge einnehmen.

Der Rest des Gebäudes dient als Schmelzraum und enthält die Schmelzkessel für Rohblei und Elektrolytblei und die Gießeinrichtungen. In einem kleinen Seitenraume sind die Vorrichtungen zur Herstellung der Mutterbleche untergebracht. In einer Ecke steht dann noch eine Einrichtung zur Herstellung von Bleirohren.

Der Raum für die Schmelzhütte zerfällt in einen etwa 25 Fuß (7,5 m) breiten, freien Streifen vor den Schmelzkesseln für das Elektrolytblei, welche selbst 12 Fuß (3,6 m) Breite beanspruchen. Hierauf folgen wieder 25 Fuß (7,5 m) freier Raum vor den Schmelzkesseln für das Rohblei. Diese sind beiderseits gegen die Gebäudemitte gerichtet und erfordern ebenfalls 12 Fuß (3,6 m) der Gebäudelänge. Am Ende folgt wieder ein freier Raum von 18 Fuß (5,5 m) Länge.

Die Bäder sind aus vierzölligen Kiefernbrettern gebaut, mit Zugstangen durch das Holz selbst, ähnlich der Anordnung in Fig. 38. John F. Miller hat dem Verfasser sein Verfahren zum Auskleiden der Bäder beschrieben[1]). Er verwendet zwei verschieden harte Sorten von kalifornischem Asphalt. Diese werden im Verhältnis so gemischt, daß ein Schmelzpunkt von 45 ^{0} C. erreicht wird. Miller bestimmt den Schmelzpunkt des Gemisches in der Weise, daß er kleine Kegel von etwa 4 Zoll (100 mm) Höhe gießt und sie bei der gewünschten Temperatur 24 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Verändern sie ihre Form in dieser Zeit nicht, so ist der Schmelzpunkt höher, zerlaufen sie, so ist der Schmelzpunkt zu niedrig. Die Fugen an den Bädern werden nach der Skizze in Fig. 68 ausgeführt. Man bringt die Wanne beim Auskleiden in verschiedene Lagen, so daß die auszukleidende Fläche natürlich horizontal liegt. Die Fuge wird zuerst mit verschiedenen Lagen Asphalt ausgegossen, indem man aus einem einem Teekessel ähnlichen Schmelzgefäß die heiße Mischung auslaufen läßt. Wenn alle Fugen auf einer Seite ausgegossen sind, wird die ganze Fläche mit einer etwa $^1/_4$ Zoll (etwa 6 mm) starken Asphaltschicht ausgekleidet. Zwei Mann können zwei Doppelbottiche pro Tag auskleiden. Diese Art der Auskleidung hat sich gut bewährt, so daß bei zweijährigem Betriebe noch keinerlei Reparaturen erforderlich waren. Das Holz saugt gar keinen oder nur sehr wenig Elektrolyt auf, im Gegensatze zu einfach gestrichenen Holzbädern.

---

1) Miller hat seine Badkonstruktion und die Art der Auskleidung in den Vereinigten Staaten zum Patent angemeldet.

In der Raffinerie sind zwei Formen von Leitungsschienen, entsprechend Fig. 69, in Anwendung. Die Leitungsschienen und die Kontaktstangen für die Kathoden werden peinlich blank gehalten, so daß die Kontaktwiderstände nur 0,01 bis 0,05 Volt, im Durchschnitt 0,02 Volt und darunter betragen. In jedem Bade kommen drei verschiedene Kontakte in Frage: der Anschluß der Anoden an die Leitungsschienen, der Kathoden an die Kathodenträger und der letzteren an die Leitungsschienen. Sobald ein Bad voll beschickt ist, werden über die Kathoden und Kathodenträger kleine eiserne Klammern (Fig. 70) getrieben, um im ganzen Bade einen guten Kontakt zu sichern.

Die Anoden werden je zu zehn in geschlossenen stehenden Formen gegossen. Diese Formen sind ähnlich den in Fig. 71 dar-

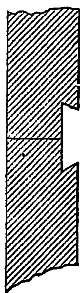
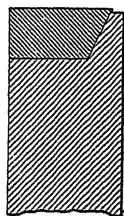


Fig. 68.



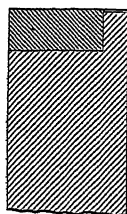


Fig. 69.

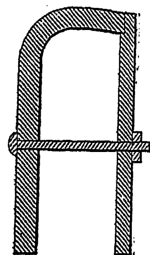


Fig. 70.

gestellten. Die in der Figur wiedergegebenen Formen sind von den derzeit im Gebrauche stehenden etwas verschieden. Sie sind aus Stahl, an Stelle von Gußeisen, die Verjüngung, die das Herausziehen der Anoden erlaubt, ist geringer, und auch die Größe der Anodenköpfe wurde etwas vermindert. Miller hat diese Anodenformen in den Vereinigten Staaten zum Patent angemeldet.

Übrigens wird nur der Hauptteil der Anodenform aus Stahl hergestellt, während man für die Keile Gußeisen verwendet. Die im Gebrauche stehenden Formen bewähren sich sehr gut. Wird man einmal die Anoden zu je drei bis fünf auf einmal auf mechanischem Wege herausheben, und nicht wie jetzt einzeln mit dem Flaschenzuge, so dürften die Kosten pro Tonne Gußgewicht 20 Cents (84 Pfg.) nicht übersteigen. Jetzt kostet das Gießen der Anoden bei einem Stundenlohne von 35 Cents (1,47 Mk.) pro Tonne 27 bis 28 Cents (1,13 bis 1,18 Mk.). Die Formen werden senkrecht in Holzkästen gestellt, die mit einem System von Wasserbrausen zum Abkühlen der Formen versehen sind. Das geschmolzene Blei wird aus dem Schmelzkessel mittels einer Zentrifugalpumpe, die ursprünglich zur

Wasserförderung diente, in die Formen gepumpt. Die Pumpe fördert konstant von dem Boden des Schmelzkessels aus und ist schon

Fig. 71.

sehr lange im Betriebe, ohne Reparaturen oder Reinigung zu erfordern. Sie wird von einem dreipferdigen Motor mittels Riemen angetrieben (siehe Tafel 10).

Die Anoden sind je 370 bis 380 Pfund (168 bis 172 kg) schwer. Gegenwärtig kommen rund 20 % des Anodengewichtes zum Wiedereinschmelzen. Bei den neuen Gießformen, welche viel kleinere Ansätze zum Aufhängen haben, wird dieser Prozentsatz wesentlich herabgesetzt werden.

Die Anoden werden von Hand mittels eines Flaschenzuges herausgehoben und in senkrechter Lage in den gleichen Abständen,



Fig. 72.

die sie im Bade einnehmen sollen, in Karren für je zehn Anoden aufgeschichtet. Die Anlage enthält 40 solcher Anodenkarren. Beim Einsetzen der Anoden in die Bäder schiebt man zwei solche Karren aneinander und schiebt über den oberen Anodenrand ein Brett, welches dem Abstand der Anoden entsprechende Einschnitte hat und behufs geringerer Abnutzung mit Blech beschlagen ist (siehe Fig. 72 und 73).

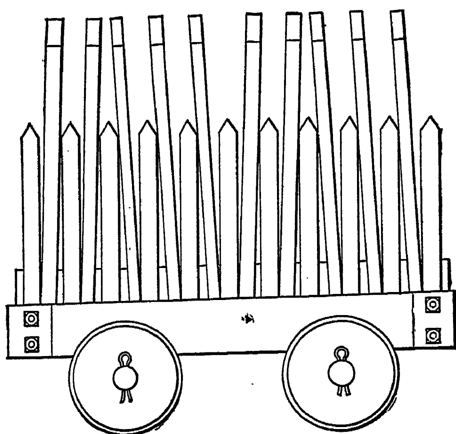


Fig. 73.

Die Anoden bleiben bei normaler Strombelastung acht bis neun Tage in den Bädern und liefern zwei Sätze Kathoden, deren Ausfällung also vier bis fünf Tage dauert. Man hat auch versucht, aus einem Satz Anoden nur einen Satz Kathoden herzustellen, und es besteht die Absicht, zu dieser Arbeitsweise zurückzukehren. Die Betriebskosten dürften sich dadurch nicht wesentlich ändern.

Der Anodenabfall mit dem zum größten Teil daran hängenden Schlamm wird von dem Kran herausgehoben, worauf man einen tragbaren Trog (Fig. 74) darunter befestigt. Der Kran befördert dann das Ganze zu einem der großen Waschbottiche, worauf der betreffende Arbeiter die einzelnen Stücke des Abfalles in Arbeit nimmt und reinigt. Hierzu sind drei Mann pro Schicht erforderlich. Der gereinigte Abfall wird auf kleine, flache Karren verladen, zu den Rohbleikesseln gefahren und in diese gestürzt.

Die Kathodenbleche werden auf dem früher beschriebenen, geneigten Gießtisch hergestellt. Ein Arbeiter stellt in 8 Stunden 400 Bleche her. Der Nachtaufseher kann in seiner freien Zeit 200 bis 250 Bleche pro Nacht herstellen. Die Bleche werden auf kleinen, flachen Wagen zu dem Aufhängeraum gefahren, werden dort auf einem Tische geglättet und zwei- bis dreimal um die Kathodenträger gewickelt. Hierbei bedienen sich die Arbeiter eines entsprechend geformten Holzes, um das Blei an das Kupfer gut anzulegen. Je 21 Kathodenbleche werden dann in mit entsprechenden Stützen versehene, kleine Wagen gehängt. Diese werden dann zu den Bädern gefahren. Ein Mann steht über dem Bad, so daß er zu dem Wagen reichen kann, und hebt ein Blech nach dem anderen

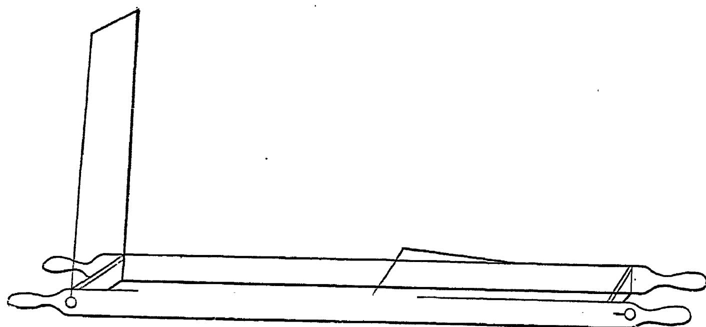


Fig. 74.

herüber. Die ganze Arbeit, um ein Bad mit Kathoden zu besetzen, die Abstände zu fixieren, die Kontakte anzubringen und den Wagen hin und zurück zu fahren, erfordert etwa 15 Minuten pro Mann.

Zum Befördern der Kathoden zu und aus den Bädern dienen zwei verschiedene Arten von Traggestellen, deren in der Raffinerie je mehrere vorhanden sind. Das Gestell zum Herausheben der Kathoden ist das kompliziertere und ist aus Tafel 11 zu ersehen.

Die fertigen Kathoden werden durch den Kran herausgehoben, die an früherer Stelle schon beschriebene tragbare Pfanne wird darunter befestigt und das Ganze dann zur Wäscherei gefahren und in einen der Waschbottiche eingesetzt. Der etwa anhaftende Schlamm wird abgespritzt, und läßt man die Platten zur Gewinnung der anhaftenden Lösung gut abtropfen. Man setzt dann die Platten auf ein tragbares Gestell und bringt sie zum Schmelzofen. Hier werden sie einzeln von Hand in den Ofen geworfen, nachdem natürlich vorher die Kathodenträger herausgezogen worden sind. Diese Manipulation dauert nur 1 bis 2 Minuten.

Während des Tages werden die Kathoden langsam eingeschmolzen, während man abends das Gekrätz abschäumt, die Zentrifugalpumpe in Tätigkeit setzt und das Blei vergießt. Das Gerinne für das geschmolzene Blei ist etwa 22 Fuß (6,7 m) lang und bedient 160 im Kreise aufgestellte Formen. Eine Belegschaft von vier Mann könnte etwa 20 Tons pro Stunde vergießen. Man gießt aber nur etwa 15 Tons pro Stunde, da sonst die beiden Männer, welche das Blei zu den Waggons fahren und darin aufschichten, nicht nachkommen würden. Die sechs Mann leisten die ganze Arbeit, einschließlich Feuern, Abschäumen und Verladen.

Die Benutzung einer Zentrifugalpumpe zum Heben des Bleies hat sich sehr gut bewährt und ist allen anderen Verfahren vorzuziehen. Der Gedanke rührt von Miller in Trail her. Eine zweizöllige Pumpe hat annähernd die richtige Größe und kostet in Seneca Falls, N. Y., rund 13 Dollar (etwa 55 Mk.). Durch Versuche muß man erst die richtige Umdrehungszahl, bei welcher die Pumpe zufriedenstellend arbeitet, herausfinden.

Aus den Bädern hebert man zuerst die klare Lösung ab, dann sammelt man den Schlamm in der Weise, daß ein Mann in das Bad hineinsteigt und den Schlamm von Hand aus in ein Kupfergefäß von 15 × 30 Zoll (0,38 × 0,76 m), welches auf einem kleinen Wagen zwischen den Bädern läuft, schaufelt. Man hängt dabei ein Stück Wachstuch zwischen den Rand des Bades und den des Kupfergefäßes, um keinen Schlamm zu verlieren und die Leitungsschienen nicht zu beschmutzen. Man bemüht sich dabei gar nicht, die Bottiche ganz rein zu bekommen, sondern läßt vielmehr ganz beträchtliche Mengen Schlamm darin zurück. Eine geringe Menge Schlamm wird auch aus den großen Waschgefäßen erhalten. Man pumpt ihn aus diesen mit einer Handpumpe in das fahrbare Kupfergefäß. Solcher Gefäße sind sechs in der ganzen Anlage in Benutzung. Zwei Mann besorgen das Reinigen der Bäder und befördern den Schlamm zur Wäscherei. Die Schlammwagen werden von einem Elevator gehoben und laufen auf Schienen bis über die Reservoire zum Waschen des Schlammes. Hierauf lüftet man mittels eines Kupferseiles einen Zapfen am Boden und läßt den Schlamm durch ein Sieb in die Waschbottiche, fallen. Oft dreht man auch einen Wasserschlauch in dem Schlammwagen mehrmals herum, um den schweren Schlamm herauszuspülen. Im ganzen sind vier Waschreservoire vorhanden. Sie stehen Seite an Seite, und jedes ist etwa 42 Zoll (107 cm) breit, 8 Fuß (243 cm) lang und 5 Fuß (152 cm) tief. Man wäscht mittels Dekantation und trägt die

Resultate auf dem weiter unten angegebenen Rapportzettel ein. Der Schlamm wird zunächst mittels eines Schaufelholzes aufgerührt, während man gleichzeitig Dampf einbläst. Nach dem Absetzen wird die klare Lösung in eines der drei Gerinne, je nach ihrer Bestimmung, abgezogen. Die stärkste Lösung geht zu den Bädern zurück, die mittelstarke kommt in den Verdampfer, die schwächste wird als Waschwasser verwendet. Die im Schlamm dann zurückbleibende Lösung hat nur mehr ein spezifisches Gewicht von rund 2 ⁰ Bé. Endlich wird der Schlamm durch einen an einem Ende des Waschbottichs befestigten weiten Schlauch auf mehrere hölzerne Nutschen verteilt.

Raffinerie Trail.
Schlammwäsche.
Datum: 11. Juli 1907.

Bad Nr. 4			Bad Nr. 5		
Wäsche Nr.	Beaumé Grad	Bestimmung	Wäsche Nr.	Beaumé Grad	Bestimmung
Schlammwasser	30	Pumpe	Schlammwasser	40	Pumpe
1	20	"	1	30	"
2	10	Verdampfer	2	20	"
3	6	"	3	10	Verdampfer
4	2	Waschwasser	4	6	"
5	0	"	5	2	Waschwasser
6	—	—	6	0	"

Bad Nr. 1					
Wäsche Nr.	Beaumé Grad	Bestimmung	Wäsche Nr.	Beaumé Grad	Bestimmung
Schlammwasser	40	Pumpe	Schlammwasser	30	Pumpe
1	22	"	1	20	"
2	20	"	2	10	Verdampfer
3	10	Verdampfer	3	5	Waschwasser
4	5	"	4	2	"
5	—	—	5	0	"
6	—	—	6	—	—
Bemerkungen: —			Bemerkungen: —		

Unterschrift.

Die Verdampfung des Waschwassers wird in einem Holzreservoir von etwa 8 Fuß (2,4 m) im Quadrat durchgeführt, in welches eine Dampfschlange aus Blei eingelegt ist. Der Säureverlust beim Eindampfen beträgt 3 Pfund (1,36 kg) SiF_6 pro Tonne Elektrolytblei.

Schlammbehandlung. In Trail steht derzeit ein von Alexander Mc Nab ausgearbeitetes Verfahren in Anwendung. Der aus den Waschbottichen kommende Schlamm wird zunächst auf den Nutschen so trocken als möglich gesaugt. Hierauf neutralisiert man ihn durch Mischen mit etwas Ätznatron und bringt ihn in Posten von etwa 600 Pfund (etwa 270 kg) in eines von sechs oder acht großen Eisenreservoiren von etwa 3 Fuß (0,91 m) Breite, 8 Fuß (2,44 m) Länge und 4 bis 5 Fuß (1,22 bis 1,52 m) Tiefe. Dieses Reservoir ist nahezu ganz mit Schwefelnatriumlösung gefüllt, wie sie aus den Antimonfällbädern kommt. Außerdem sind 25 Pfund (11,35 kg) Schwefel zugesetzt worden. Man mischt zunächst mit einem Holzrührer und läßt dann Dampf einströmen, der für die weitere Dauer der Behandlung zum Mischen genügt. Nachdem man etwa 2 Stunden zum Sieden erhitzt hat, läßt man absitzen, zieht die Lösung ab und füllt den Bottich nochmals mit Schwefelnatriumlösung, ohne aber dieses Mal Schwefel zuzusetzen. Nach neuerlichem Kochen und Absetzen zieht man die klare Lösung wieder ab und fügt sie zu der zuerst erhaltenen hinzu. Der Schlammrückstand wird abfiltriert und der unten beschriebenen weiteren Behandlung zugeführt.

Die Schwefelnatriumlösung laugt etwa 80 % des Antimons und etwas Arsen aus. Außerdem wird ein guter Teil der übrigen Metalle in Sulfide übergeführt. Wider Erwarten bleibt der größte Teil des Arsens bis zu dem endlichen Schmelzen auf Güldisch-Silber in dem unlöslichen Schlammrückstand. Die Lösung der Sulfide enthält nach dem Laugen des Schlammes rund 3,5 % Antimon und wechselnde Mengen von Sulfid, Polysulfiden und Thiosulfat. Sie wird in einem geeigneten Vorratsbassin gesammelt und rinnt durch eine Reihe von eisernen Antimonfällbädern mit Stahlblechkathoden und Bleianoden. Als Anoden diente die gleiche Sorte von Blechen, die man bei der Bleifällung als Kathoden verwendet. Im ganzen sind 10 Antimonbäder in zwei Kaskaden zu je fünf Stück vorhanden. Sie haben je rund 240 Quadratfuß (etwa 22 qm) Anoden- und Kathodenoberfläche und können, wenn sie ohne Polarisation arbeiten, bei rund 1,5 Volt Badspannung 3000 bis 3500 Amp. aufnehmen. Die beste Stromausbeute erhält man bei einer Temperatur von etwa 60 ° C. Das Eisengefäß selbst ist auch als Kathode geschaltet. Die Bleianoden bleiben etwa 10 Tage arbeitsfähig und müssen dann erneuert werden. Die Stromausbeute beträgt rund 45 %. Diaphragmen werden keine angewendet. Die aus dem letzten Gefäße ablaufende Lösung enthält rund 1 % Antimon und wird zur Behandlung neuer Mengen

frischen Schlammes verwendet. Für die Beaufsichtigung der Bäder genügen drei Mann, je einer pro Schicht. Sobald der Antimonniederschlag auf der Kathode etwa $^1/_8$ Zoll (rund 3 mm) stark geworden ist, hebt man die Kathoden heraus und entfernt das Metall durch Abhämmern. In jedem Bade hängen 20 Kathoden von etwa 2 Fuß (0,61 m) Breite und 3 Fuß (0,91 m) Höhe. Während der Elektrolyse wird das Schwefelnatrium in Thiosulfat übergeführt. Da dies einen beträchtlichen Verlust an Schwefelnatrium bedeutet, so sind Versuche im Zuge, das Thiosulfat auszukristallisieren und bei Rotglut mit Kohle zu Sulfid zu reduzieren. Dieser Teil der Anlage arbeitet derzeit mit Verlust. Zum Teil ist das Sinken der Antimonpreise daran schuld, zum Teil aber auch die Abnahme des Antimongehaltes im Rohblei bis auf weniger als 0,1 %.

Das Verhältnis an ausgelaugtem Antimon sinkt bei Abnahme des Gesamtgehaltes ganz wesentlich. Das gefällte Antimon enthält etwas Arsen. Ist der Gehalt daran zu hoch, so kann er durch Umschmelzen unter einer alkalischen Schlacke entfernt werden.

Einen der Hauptposten in den Betriebskosten bildet das teuere Schwefelnatrium in Trail. Mc Nab gibt an, daß die Verluste an Na_2S, wenn man die Lösung nicht regeneriert, rund 30 Pfund (13,6 kg) pro Tonne des in Trail verarbeiteten Rohbleies betragen.

Für die endgültige Einführung dieses Verfahrens müßte man in den Räumen, in denen die Sulfidlösung aufbewahrt oder mit dieser gearbeitet wird, sehr gute Ventilationseinrichtungen vorsehen, da die entweichenden Dämpfe giftig sind.

Der gelaugte Schlamm enthält etwa 27 % Arsen bei 4 bis 10 % Antimon, während der rohe Schlamm etwa 10 % Arsen enthält.

Das gefällte Antimon enthält etwas Gold und Silber.

Der Rückstand von der Antimonextraktion wird zunächst über den Feuerzügen des Röstofens in einer großen eisernen Pfanne getrocknet. Diese hat ein Loch im Boden, so daß man das Material direkt in den Ofen befördern kann. Der Röstofen stellt eine große Muffel dar, die von Hand gestochert wird und deren Herdfläche rund 20 Fuß (6,1 m) lang und 7 Fuß (2,1 m) breit ist. Der Schlamm wird bei sehr geringer Hitze geröstet, wobei sich Oxyde, arsen- und antimonsaure Salze, sowie Sulfide von Blei, Silber und Kupfer bilden. Das geröstete Material wird zum Schluß in eine fahrbare Pfanne gekratzt, welche an einer Kette mit Flaschenzug hängt. Man laugt es dann mit Schwefelsäure und Wasser. Dabei geht der größte Teil des Kupfers und $^1/_3$ bis $^1/_{10}$ des Silbers in Lösung. Letzteres

wird mit metallischem Kupfer ausgefällt, das Kupfersulfat auskristallisiert und verkauft.

Der Rückstand dieser neuerlichen Laugung wird in einem mit Magnesia ausgekleideten Flammofen geschmolzen. Als Flußmittel nimmt man Kieselsäure, um das Blei zu verschlacken. Da Bleisulfat und Kieselsäure gegenseitig nur schwer reagieren, so ist dies eine recht lästige Operation. Man versucht jetzt nach einem Vorschlage des Verfassers jeder Charge etwas alte Schlacke zuzusetzen, um das Schmelzen zu erleichtern. Die Scheidung erfolgt durch Schwefelsäure, das Kupfersulfat wird wieder auskristallisiert und verkauft. Es besteht die Absicht, versuchsweise den gerösteten Schlamm direkt mit Schwefelsäure zu erhitzen, um nahezu alles Silber in Lösung zu bringen und dadurch das zweimalige Schmelzen zu umgehen.

In der Anlage zur Herstellung der Kieselfluorwasserstoffsäure wird ein Gemisch von Flußspat, Kieselsäure und Schwefelsäure in eisernen Pfannen von rund 8 Fuß (2,4 m) Durchmesser abdestilliert. Die Säuredämpfe werden in hölzernen Türmen von etwa 1 Fuß (0,3 m) im Quadrat und 20 Fuß (6,1 m) Höhe, durch welche Wasser sprüht, kondensiert. Im ganzen durchstreichen die Dämpfe sechs solcher Türme. Bei dem letzten Besuche des Verfassers war dieser Teil der Anlage infolge Mangels an Schwefelsäure nicht im Betriebe, doch sollen die erzielten Resultate vorzüglich sein.

Erforderliche Löhne. Die Arbeit im Bäderraume ist in nachstehender Weise verteilt: Außer dem Vorarbeiter besorgen drei Schichten zu je drei Mann die Beaufsichtigung der Bäder bezüglich Kurzschlüsse, das Reinigen der Leitungen, Ausleeren und Einfüllen des Elektrolyten, Abnehmen und Aufsetzen der Kathodenklammern und Reinigen der Kathoden. Zwei Mann setzen die Kathoden in die Bäder ein. Drei Mann reinigen den Anodenabfall. Zwei Mann reinigen die Bäder. Ein Mann bedient den Kran. Ein Mann besorgt das Umschalten der elektrischen Verbindungen und bedient die Heber. Drei Mann hängen Kathodenbleche auf. Zwei Jungen reinigen die Kathodenträger. Ein Mann macht Kathodenbleche. Ein Mann hat die Nachtaufsicht und stellt ebenfalls einen Teil der Kathodenbleche her. Je ein Mann von der Tag- und Abendschicht wäscht aus dem Schlamme den Bleielekrolyten aus, und zwei Mann folgen jeweilig dem Krane. Im ganzen sind also ein Vorarbeiter und 29 Mann erforderlich. Der Lohn beträgt 34,5 Cents (1,45 Mk.) pro Stunde. Die Belegschaft bringt derzeit 45 bis 50 Tonnen in rund $6^1/_2$ Stunden heraus. Nach Informationen, die der Verfasser sowohl von der Werkleitung als dem Vorarbeiter erhielt, könnte die

gleiche Belegschaft mit nur zwei oder drei Mann mehr auch eine Tagesproduktion von 80 Tonnen in 8 Stunden bewältigen. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Arbeiter jetzt nicht voll beschäftigt sind. Man zieht aber die Zügel etwas weniger straff, denn die Leute sind pro Stunde bezahlt und würden wohl die Arbeit liegen lassen, wenn man ihnen täglich nur für 5 Stunden Arbeit geben würde.

Bei einer Tagesproduktion von 50 Tonnen machen die Löhne derzeit 1,40 Dollar (5,88 Mk.) pro Tonne aus. Sie dürften sich bei einer Tagesproduktion von 80 Tonnen auf rund 1,17 Dollar (4,91 Mk.) pro Tonne ermäßigen. Bei einem Stundenlohne von nur 25 Cents (1,05 Mk.) und 80 Tonnen Tagesleistung würden die Löhne auf 0,85 Dollar (3,57 Mk.) pro Tonne sinken. Falls man mechanische Einrichtungen zum Abstreifen des Schlammes einführt und auf diese Weise eine ganze Badfüllung auf einmal in Arbeit nimmt, so könnte man mit einer größeren Anzahl von Waschbottichen oder solchen von größeren Ausmaßen die Arbeit, für welche jetzt zwei Mann erforderlich sind, durch einen Arbeiter bewältigen. Dadurch könnte man in Trail bei 80 Tonnen Tagesproduktion die Kosten um weitere 10 Cents (42 Pfg.) pro Tonne ermäßigen.

Die übrigen Arbeiten (Laden und Umladen des Elektrolyt- und Rohbleies, Bedienung der Feuerungen, Schmelzen usw.) erfordern neben dem Vorarbeiter sechs Mann in zwei Schichten zum Gießen der Anoden, sechs Mann in einer Schicht zum Gießen und Verladen des Bleies, fünf Mann zum Umladen des Rohbleies und Weiterbefördern der Anoden und einen Mann bei Tag zum Feuern an den Schmelzkesseln und zu deren Beschickung mit Elektrokathoden. Diese Belegschaft ist bei 50 Tonnen Produktion 8 Stunden hindurch vollständig in Anspruch genommen. Der Lohnsatz ist der gleiche wie im Bäderraume, so daß bei den derzeitigen Einrichtungen rund 1 Dollar (4,20 Mk.) auf die Tonne raffiniertes Blei entfällt. In diesen Kosten ist also das Laden und Umladen, Feuern, Probenehmen, Zu- und Abfuhr des Rohbleies und Elektrolytbleies zu und von der Raffinerie inbegriffen. Es sind auch hier gewisse Ersparnisse in Aussicht genommen. Zunächst ist hervorzuheben, daß die Raffinerie noch über keinerlei elektromotorische Einrichtungen zum Befördern des Bleies verfügt, und also nach dieser Richtung hin wohl Ersparnisse zu erzielen sein dürften. Pro Tonne geschmolzenen Bleies sind 40 Pfund (18 kg) Kohle erforderlich. Wahrscheinlich wird die Raffinerie in Zukunft das Rohblei schon in Form von Anoden gegossen erhalten und nicht als Blockblei, wodurch eine weitere kleine Ermäßigung der Betriebskosten möglich sein wird. Bei den

in Gebrauch stehenden Schmelzkesseln aus Stahl, welche sehr lange halten, sind die Reparaturen sehr gering. In der ganzen Raffinerie sind für Reparaturen. und Erneuerungsarbeiten zwei Zimmerleute und ein Maschinenschlosser beschäftigt. Die beiden 80pferdigen Kessel werden von dem gleichen Manne bedient, der die elektrischen Generatoren wartet, so daß für diese Zwecke in den drei Schichten nur drei Mann erforderlich sind.

Die Anlage zur Schlammverarbeitung erfordert nachstehendes Personal: Einen Vorarbeiter, zwei Mann zum Auskochen des Schlammes mit Schwefelnatriumlösung, drei Mann bei den Antimonfällbädern, welche auch das Eindampfen der kieselfluorwasserstoffsauren Bleilösung besorgen, zwei Mann für das Trocknen und Manipulieren des Schlammes, drei Mann an den Röstöfen, ein Mann in der Kristallisationsanlage für Kupfersulfat; in Summe also zwölf Arbeiter. Über die erforderlichen Löhne in der Scheideanlage hat der Verfasser keine besonderen Erhebungen gepflogen, da es sich hier um ein allgemein bekanntes Verfahren handelt.

Ein Assistent des Direktors überwacht die Leistungen der einzelnen Abteilungen, die Verladung usw.

Zur Zeit als der Verfasser die Anlage besichtigte, war der Elektrolyt in den Bleibädern eher etwas zu schwach, da es an Schwefelsäure zur Herstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure fehlte. Er enthielt rund 5 g Blei und 10 g SiF_6 in 100 ccm. In Trail wurde ihm angegeben, daß man unter Berücksichtigung aller Umstände, wie Kraftverbrauch, Säureverlust usw., am wirtschaftlichsten mit einer Lösung arbeitet, die 12 g SiF_6 in 100 ccm enthält. Man müßte erwarten, daß man in Trail bei der teueren Säure und der verhältnismäßig billigen Kraft am ehesten an Säure, selbst bei etwas mehr Kraftverbrauch, sparen müßte. Für die beiden vorausgegangenen Monate betrug der Säureverbrauch 7 bezw. 6 Pfund (3,2 bezw. 2,7 kg) SiF_6 pro Tonne Blei. Miller nimmt an, daß dieser Verlust bei vollem Betriebe der Anlage 8 Pfund (3,6 kg) pro Tonne im Durchschnitt erreicht. Die Zirkulationsgeschwindigkeit beträgt im Mittel 5 bis 7 Gallonen (19 bis $26^1/_2$ Liter) pro Bad und Minute. Die mittlere Stromausbeute beträgt 88 %, die durchschnittliche Badspannung 0,4 Volt.

Der tägliche Rapport wird in nachfolgender Form zusammengestellt.

Die Tafeln 8 bis 13 zeigen innere und äußere Ansichten der Raffinerie.

Rapport der Bleiraffinerie.

31. Mai 1907.

Bäderraum:

Erzeugtes Blockblei .... Pfund. · Produktion der letzten Dekade . . . . 465,36 Tonnen
Bisher erzeugtes Blockblei im Berichtsmonat . . . . . 1527,51 „
Erzeugte Bleirohre . . . . 34,00 „

Elektrolyt	Säure:	9,2 %	10,1 %	Mittlere Stromstärke	3066,6 Amp.
	Blei:	4,4 „	5,0 „	„ Spannung .	72,2 Volt
	Spez. Gew.:	1,13	1,16	Pferdestärken . . .	296,5
	Temperatur:	34 ° C.		Betriebsdauer . . .	24 Std.

Bäderausbringen 95,7. In der letzten Dekade 98,3. Im Vormonat 86,3.
Blei pro Kilowattstunde 20,2. „ „ „ „ 20,7.

Beschickt Bäder	Anodengewicht	Kathodengewicht	Gewicht des Anodenabfalles	Prozente Anodenabfall
....	....	....	....	....

Erzeugte Mutterbleche: In der Tagschicht 378, in der Nachtschicht 210.

Schmelzraum:

Verfrachtetes Raffinadblei: Ladung Nr. 1116		967 Blöcke	87915 Pfund
„ „ 1117		435 „	40001 „
	Summe:	1402 Blöcke	127916 Pfund
Lagerndes Blei:		.... Blöcke	.... Pfund
		.... Rohre	.... „
		.... Kathoden	.... „
	Summe:		.... Pfund
Eingelangtes Rohblei: Ladung Nr.		.... Barren	.... Pfund
Lagerndes „		.... „	.... „

Hergestellte Anoden: Nachtschicht 150. Tagschicht 190. Summe 340.

Bemerkungen: ....

....

NB. In dem erzeugten Blei sind Rohre und Gekrätz nicht inbegriffen.

II. Nachtrag.

Bleiraffinationsanlage der United States Metals Refining Company in Graselli, Lake County, Indiana.

Die Anlage besteht aus einem Verwaltungsgebäude, einem Bäder- und Schmelzhaus von 72 × 360 Fuß (22 × 110 m), welches die Bäderanlage und die Schmelzöfen enthält, einer Kraftstation an dem einen Ende des Hauptgebäudes und einem Gebäude für die Herstellung von Flußsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Einrichtungen für das Waschen des Schlammes und die Verdampfanlage sind in getrennten kleinen Gebäuden untergebracht.

Die Kraftanlage hat zwei Kessel, von denen aber jeweilig nur einer im Betriebe ist. Als Brennmaterial dient örtliche bituminöse Kohle von sehr guter Qualität. Eine Nordbergsche Compoundmaschine treibt eine elektrolytische Dynamo von Crocker-Wheeler, welche bei 60 Volt 4500 Amp. am günstigsten arbeitet und eine beträchtliche Überlastung aufzunehmen imstande ist. Die gleiche Maschine treibt mittels Riemens einen kleinen Generator für Licht- und Kraftzwecke. Eine kleinere Nordberg-Maschine mit doppelter Expansion treibt eine 110 Kilowatt-Dynamo von Westinghouse für 110 Volt 1000 Amp., welche für Licht- und Kraftzwecke dienen kann und ebenfalls eine starke Mehrbelastung verträgt. Die Kraftstation und die Bäder- und Schmelzanlage sind in soliden Backsteingebäuden untergebracht.

Die Bäder sind in dem hinteren Ende des Hauptgebäudes, nahe der Kraftstation aufgestellt. Bei der Anordnung der Bäder wurde das System von Walker verwendet, wie es auch in Kupferraffinerien zur Anwendung kommt, nur beträgt die Bäderanzahl pro Block bloß vier, im Gegensatze zu der großen Anzahl der Bäder in den einzelnen Blocks der Kupferraffinerien.

Bezüglich Größe der Bäder usw. sei auf die früheren Beschreibungen verwiesen. Jedes Bad enthält 26 Anoden und 27 Kathoden aus Bleiblech, von welchen jede etwa 18 Pfund (8,2 kg) wiegt. Die Kathoden sind in der in Fig. 57 dargestellten Form gegossen und hängen über

kupfernen Querstangen von $^3/_8 \times 1\,^1/_4$ Zoll (rund 10×33 mm) Querschnitt. Das Herrichten der Kathoden erfolgt auf eigenen, hierzu bestimmten Tischen. Durch das Blech wird ein Loch geschlagen, in welchem die Überlappungsstreifen gut verhämmert werden, so daß man einen guten Kontakt bekommt. Im Flüssigkeitsniveau wird die Stärke des Bleibleches verdoppelt, und vermeidet man dadurch während der Zeit, in der die Kathoden im Bade hängen, ein Durchfressen in der Flüssigkeitslinie. Die Bäder sind mit einer Asphaltmischung ausgekleidet. Man muß große Sorgfalt anwenden, um ein passendes Gemisch zu erhalten, welches bei der Temperatur des Elektrolyten nicht erweicht und bei kühlerer Temperatur nicht springt, wenn die Bäder ausgeleert sind. Unter dem Niveau der Bäder stehen Sammelbottiche, aus welchen der Elektrolyt mittels elektrisch angetriebener Zentrifugalpumpen in die höher gelegenen Speisereservoire gepumpt wird. Von diesen fließt der Elektrolyt infolge seiner eigenen Schwere durch die Bäder. Die Lösung zirkuliert nur durch je zwei Bäder, ehe sie in das Vorratsbassin abfließt und wieder hochgepumpt wird.

Die Bäder werden von gut asphaltierten Betonpfeilern getragen. Der Boden unter den Bädern ist ebenfalls gut asphaltiert und gegen zum Ansammeln von Tropflauge dienende Sümpfe geneigt.

Zwei elektrische Krane von 72 Fuß (22 m) Spannweite und 10 Tonnen Tragfähigkeit bedienen den ganzen Bäder- und Schmelzraum. Für den Fall, daß der eine Kran außer Betrieb gesetzt werden müßte, dürfte der andere auch allein die ganze Arbeit bewältigen können. Die Kupferschienen an den Bädern verjüngen sich an den Enden, um an Kupfer zu sparen. An der Außenseite eines jeden Bäderblockes sind an den Kupferschienen kleine dreieckige Kupferstangen befestigt, welche die Elektroden tragen und als Zwischenträger genügen.

Das Rohblei wird von der United States Smelter bei Salt Lake City schon in Form von Anoden gegossen an die Raffinerie geliefert. Beim Umladen werden durch Ausschlagen Proben genommen. In jeden Wagen geht ein provisorisches Gleis. Die Kosten für Umladen und Probenahme betragen rund 6 Cents (25 Pfg.) pro Tonne. Die Anoden sind 2 Fuß (0,61 m) breit und 3 Fuß (0,91 m) hoch und wiegen jede 450 Pfund (204 kg) im Mittel.

Die beiden Schmelzkessel sind an dem einen Ende des Hauptgebäudes nahe dem Industriegleis untergebracht. Der eine dient zum Einschmelzen der Kathoden, der andere zum Gießen neuer Anoden aus dem Anodenabfall. Die Schmelzkessel stehen etwas

über der Hüttensohle, so daß man das geschmolzene Blei abhebern kann. Man beabsichtigt jedoch, wie in Trail, Zentrifugalpumpen einzuführen. Das Blei wird auf gewöhnliche Weise vergossen und geht mit der Bezeichnung „Elektrolytblei“ auf den Markt. Das Rohblei vom Anodenabfall wird in zehn flachen, offenen Formen gegossen und mit fahrbarem Flaschenzuge nach den Bädern gebracht.

Die Kathoden werden mit einer Wasserbrause abgespült. Man wird aber wahrscheinlich auch hier die in Trail übliche Arbeitsweise einführen, die etwas schnellere Arbeit ermöglicht. Der Anodenabfall einer ganzen Badfüllung samt dem anhängenden Schlamme wird in ein Gefäß eingehängt, welches annähernd gleich groß wie ein Fällbottich ist. Fünf Mann fahren mit an etwa 6 Fuß (1,8 m) langen Stangen befestigten Reibbürsten zwischen die Anoden und streifen den Schlamm in die Lösung bezw. in das Waschwasser. Hierauf hebt der Kran die ganze Ladung, die nun mit Wasserbrausen abgespült wird. Endlich befördert man die gereinigten Anodenreste zum Schmelzkessel. Wenn der Kran auf der Seite der Schmelzkessel arbeitet, entnimmt er auch die Kathoden aus den bezüglichen Hebegestellen, so daß sie in den Schmelzkessel eingesetzt werden können.

Der von den Anodenabfällen gestreifte und der am Boden der Fällbäder angesammelte Schlamm wird durch eine Rohrleitung zu einem besonderen Gebäude befördert. Er wird partienweise in eine große eiserne Filterpresse gedrückt, bis diese gefüllt ist. Hierauf preßt man Luft ein, um soviel Lösung als möglich herauszudrücken. Man wäscht hierauf mit kaltem Wasser, bis das ablaufende Wasser nur mehr ein spezifisches Gewicht von 2 ⁰ Bé. hat, und drückt wieder Luft durch, um den Schlamm zu trocknen. Der Rest des Schlammes wird in zwei Zentrifugen mit kupfernen Einsätzen gewaschen. Man stürzt den Schlamm dann in zwei eiserne Trockenpfannen mit direkter Feuerung. Wenn die Feuchtigkeit von 40 %, die der von den Filtern kommende Schlamm enthält, auf 10 bis 20 % herabgesetzt ist, wird das Material in Fässer verpackt und nach der in Chrome, N. J., gelegenen Raffinieranlage der gleichen Gesellschaft verschifft.

Die konzentrierteren Lösungen und Waschwässer von den Filtern gehen zu den Fällbädern zurück, während die dünneren Waschwässer eingedampft werden. Man bedient sich hierzu teilweise, so wie in Trail, hölzerner Reservoire, teilweise einer großen, runden Pfanne aus Hartblei. Das letztere Verfahren ist jedenfalls vorzuziehen.

Bei dem Besuche des Verfassers enthielt der Bleielektrolyt 6 g Blei und 9 g SiF_6 in 100 ccm. Die Temperatur betrug 32 ° C., die Badspannung im Mittel 0,45 Volt. Die Lösung wird zweifellos für die Folge verstärkt werden müssen.

Die Anlage zum Herstellen der Säure ist sehr gut eingerichtet. Der Flußspat wird in geringem Überschuß mit nicht zu starker Schwefelsäure gemischt und abdestilliert. Die gewonnene Flußsäure wird in Bottichen mit mechanischen Rührern mit Kieselsäure gesättigt. Die Resultate sind ausgezeichnet, und das Gebäude ist in der Regel frei von Säuredämpfen.

Die Tafeln 14, 15 und 16 zeigen Ansichten des Werkes.

III. Nachtrag.

Behandlung von Bleiraffinationsschlamm mit Lösungen von kieselfluorwasserstoffsaurem Eisenoxyd und Flußsäure.

Die im II. Kapitel besprochenen Verfahren geben heute schon ganz befriedigende Resultate bei der Behandlung der Schlämme von elektrolytischen Bleiraffinerien. In dem Bestreben, die elektrolytische Verarbeitung der Schlämme noch weiter auszubilden, hat der Verfasser in seinem Laboratorium eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die nachstehend beschrieben sind.

Der Umfang der Versuche war ein derartiger, daß täglich die einer Tonne Rohblei entsprechende Menge Anodenschlamm zur Verarbeitung kam. Die Versuchsanlage war ununterbrochen täglich 24 Stunden hindurch im Betriebe. Es wurde in zwei Schichten gearbeitet. Tagsüber wurden die Analysen der wichtigsten Produkte durchgeführt, um auf diese Weise den Vorgängen des Probebetriebes möglichst genau folgen zu können.

Zu Beginn zeigten sich so viele Schwierigkeiten, insbesondere in den Apparaten, daß nach etwa einer Woche der Betrieb unterbrochen werden und der Verfasser verschiedene Abänderungen treffen mußte. Nach neuerlicher Inbetriebnahme konnte während 2 Wochen ununterbrochen gearbeitet werden, bis der vorhandene Vorrat an Anodenschlamm so gut wie aufgebraucht war.

Um die Mitte der zweiten Betriebsperiode war der Vorrat an Bleielektroden aufgebraucht. Die vorhandene Betriebskraft war anderweitig zu sehr in Anspruch genommen, als daß es möglich gewesen wäre, ein weiteres Quantum Elektroden herzustellen. Es blieb daher nur die Wahl übrig, die Versuche abzubrechen oder neuerlich Abänderungen vorzunehmen. Das Niederschlagen der verschiedenen Metalle fiel nicht befriedigend aus, und schien es, wenigstens bei der vorhandenen Anordnung, unmöglich, bessere Resultate zu erzielen. Also eigentlich mehr gezwungen, führte der Verfasser zu dieser Zeit eine Abänderung im Verfahren ein, die sich recht gut bewährte.

Der Umfang der Versuche und das Bestreben, die Probeanlage ununterbrochen zu betreiben, ergaben für die Beurteilung in bezug auf industrielle Verwertbarkeit einen besseren Maßstab, als dies bei kleineren Laboratoriumsversuchen der Fall gewesen wäre.

Über das angewandte Verfahren ist schon im II. Kapitel berichtet worden. Im großen und ganzen besteht das Verfahren darin, daß man den noch frischen, unoxydierten und feuchten Schlamm mit einer Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Eisenoxyd und Flußsäure behandelt. Dadurch gehen über 99 % des Arsens und Kupfers, 90 % des Antimons und darüber und nahezu 90 % des Bleies in Lösung. Ursprünglich war beabsichtigt, das Kupfer elektrolytisch mit Antimonanoden auszufällen, so daß das Kupfer im Elektrolyten durch Antimon ersetzt wurde. Hierauf sollte mit Bleianoden das Antimon gefällt werden, so daß für das letztere Blei in die Lösung ging. Jetzt sollte unter weiterer Benutzung von Bleianoden eine Bleiarsenlegierung niedergeschlagen werden, so daß auch für das Arsen Blei in die Lösung ging. Die jetzt nur mehr Blei und kieselfluorwasserstoffsaures Eisenoxydul enthaltende Lösung sollte nun auf Blei unter gleichzeitiger Regeneration des Eisenoxydsalzes verarbeitet und letzteres auf gleiche Weise wieder verwendet werden. Natürlich sollten die verschiedenen Stadien der Verarbeitung in verschiedenen Bädergruppen durchgeführt werden, die die Lösung der Reihe nach durchfließen sollte.

Später wurde die elektrolytische Fällung von Kupfer, Antimon und der Bleiarsenlegierung aufgegeben. Diese Metalle wurden in Schichten von verschiedener Zusammensetzung auszementiert, indem man die Lösung über das Bleiprodukt laufen ließ, welches bei der Elektrolyse auf Eisenoxydsalzlösung erhalten wurde. Dies gab eine Trennung, wenn auch Arsen und Antimon zusammen erhalten wurden.

Der Gehalt von Flußsäure in der Lösung ist von Wichtigkeit. Ohne diesen könnte nur wenig Antimon in Lösung gebracht werden. Würde man Flußsäure allein verwenden, so würde kein Blei in Lösung gehen. Durch den Zusatz von Flußsäure innerhalb gewisser Grenzen kann man die Lösung des Antimons erreichen, ohne die Bleiextraktion zu stören.

Das in Rede stehende Verfahren scheint dem Verfasser von allen nassen Methoden zur Schlammverarbeitung das empfehlenswerteste zu sein, da es die nachstehenden Vorteile bietet:

1. Zur Erzeugung der gewünschten Produkte ist für die Elektrolyse ein Minimum an Kraft erforderlich.

2. Sämtlicher Elektrolyt und alles Fluor, welches durch unvollständiges Waschen oder durch Zersetzung in dem Schlamme zurückgeblieben ist, wird wiedergewonnen.

3. Man kann direkt den nassen, unvollständig gewaschenen Rohschlamm verarbeiten.

4. Das Verfahren ist einfach.

5. Es ist keine Gelegenheit zu Metallverlusten vorhanden.

6. Das Arsen wird aus den Laugen entfernt und gewonnen.

Nur wenige Schlammverarbeitungsverfahren können einzelne der vorhandenen Vorteile aufweisen.

Eine Reihe von Versuchen war erforderlich, um ein geeignetes elektrolytisches Diaphragma zu finden, welches den flußsäurehaltigen Lösungen widersteht. Da Asbest und gebrannter Ton ausgeschlossen waren, so war dies keine leichte Aufgabe. Gute Resultate wurden mit kleinen Kohlenscheibchen erhalten. Man mischte gepulverte Steinkohle mit Asphaltlack und preßte daraus kleine, knopfartige Scheiben von $1^1/_4$ Zoll (32,5 mm) Durchmesser und $^3/_{16}$ Zoll (etwa 5 mm) Stärke, welche gebrannt wurden. Verwendet man eine weiche Kohle und erhitzt unter Rotglut, so ist das Produkt elektrisch nicht leitend, ist aber nach Auspumpen der Luft durch eine Pumpe oder Auskochen in einer Lösung von Natriumnitrat für den Strom gut durchlässig.

Die ersten Versuche wurden mit zwei Posten Anodenschlamm durchgeführt. Der eine Posten war teilweise getrocknet worden, nach der üblichen Behandlungsweise und war ziemlich weitgehend oxydiert. Der zweite Posten war nur durch die Filterpresse gegangen und war praktisch nicht oxydiert. Für das in Rede stehende Verfahren mit Eisenoxydsalz und Flußsäure ist nur der letztere Weg angängig. Tabelle 121 enthält die bezüglichen Schlammanalysen. Die zweite Analyse für Posten 2 ist die genauere.

Tabelle 121.

	Posten 1	Posten 2.	
	Prozent	Prozent	Prozent
Feuchtigkeit	20,	47,75	—
Antimon im trockenen Rückstande	33,75	39,22	—
Kupfer im trockenen Rückstande	1,45	2,25	2,45
Arsen	12,60	14,10	16,00
Silber	12,08	16,24	17,20
Wismut	1,60	—	2,60
Tellur	—	—	1,30
Selen	—	—	Spur
Eisen	0,50	—	—
Blei	12,06	9,88	11,90

Die für ein gegebenes Quantum Schlamm erforderliche Menge Oxydeisen kann bei nicht oxydiertem Schlamme aus dessen Zusammensetzung berechnet werden, im anderen Falle muß man sie durch einen Versuch bestimmen. Um das Reduktionsvermögen des Schlammes zu bestimmen, kocht man ihn mit einem Überschuß von Eisenoxydsulfat, filtriert und kocht das Filtrat mit metallischem Kupfer, bis alles Eisen reduziert ist. Multipliziert man die in Lösung gegangene Menge Kupfer mit 1,76 und zieht das erhaltene Produkt von der angewandten Menge Oxydeisen ab, so erhält man die der Reduktion durch den Schlamm entsprechende Zahl. Von der Probe 2 reduzierten 100 g als trocken gerechneten Schlammes 94,5 g Eisen als Oxyd. Es hatte also praktisch keine Oxydation stattgefunden. Von Probe 1 reduzierten 100 g als trocken gerechneten Schlammes nur 13,8 g Eisen als Oxyd, die Oxydation des Schlammes entsprach also etwa 85 %. Diese Zahl erhält man in der Regel bei weichen, an der Luft getrockneten Schlämmen.

Ein Versuch, 100 g der Probe 1 mit kieselfluorwasserstoffsaurem Eisenoxyd und Flußsäure zu behandeln, ergab 25 g Rückstand, welcher 3,5 % *Fe*, kein Kupfer, 18,5 % *Sb*, 3,45 % *Bi* und 9,35 % *Pb* enthielt.

Tabelle 122.

	Im ursprünglichen Schlamme Gramm	Im Rückstande Gramm	In Lösung Prozent
Antimon	27	4,62	82,9
Kupfer	1,16	keines	100,0
Arsen	10,1	—	—
Blei	10,1	2,34	76,5
Wismut	1,28	0,86	37,8

650 g von Probe 1, entsprechend 520 g Trockengewicht, wurden mit einer Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Eisenoxyd und Flußsäure gelaugt, welche 42 g Eisen als Oxyd enthielt. Es blieben 159 g unlöslicher Rückstand mit 39,8 % Silber, 10,5 % Antimon, ohne Kupfer, 24 % Blei, ohne Arsen, 3,41 % Wismut. Es entspricht dies einer Extraktion von 90 % des Antimons, allen Kupfers und Arsens, 42 % des Bleies und 40 % des Wismuts.

Das ungenügende Bleiausbringen ist auf einen zu hohen Gehalt der Lösung an Flußsäure zurückzuführen, infolgedessen sich Bleifluorid bildete und ungelöst blieb. Die Ausbeute an Wismut ist ohne wesentliche Bedeutung, da nach dem Verfahren das ungelöste und das gelöste Wismut gewonnen werden. Die Löslichkeit des

Wismuts in den zur Anwendung gelangten Laugen war rund 1 g pro Liter.

Bezüglich der Probe 2 schien es nicht erforderlich, besondere Vorversuche durchzuführen.

Die erforderliche Apparatur besteht aus einer Reihe von elektrolytischen Fällbädern. In dem ersten Bade wird die direkt von der Laugung des Schlammes erhaltene Lösung bei niederer Stromdichte (etwa 5 Amp/Quadratfuß = etwa 54 Amp/qm) mit Kupferkathoden und Antimonanoden elektrolysiert. Das Antimon geht an der Anode in Lösung, während Kupfer und wahrscheinlich auch Wismut ausfallen. Die Lösung müßte aus dem ersten Bade praktisch frei von Kupfer und Wismut ablaufen. Die nächste Reihe von Bädern war viel größer und enthielt Bleianoden und Kupferkathoden. Blei geht in Lösung, während Antimon ausfällt. Die ursprünglich angewendete Stromdichte von 12 Amp/Quadratfuß (130 Amp/qm) war entschieden zu hoch. Es wurde also die Anzahl der Bäder vermehrt und die Stromdichte auf 7 Amp/Quadratfuß (75,3 Amp/qm) herabgesetzt. Beim Ablaufen aus dieser Bäderserie tritt die nur wenig Antimon enthaltende Lösung in einen kleineren Bäderblock mit Blei an beiden Elektroden. Zunächst fällt Blei und Antimon mit etwas Arsen aus, in der nächsten Bädergruppe Blei und Arsen und in der letzten nahezu reines Blei. Zum mindesten war dies zu erwarten. Die Anoden in den Antimonfällbädern enthielten rund 0,6 % Antimon, während die in den Arsenbädern aus praktisch reinem Blei bestanden. Die Dimensionen der Bäder sind in Tabelle 123 zusammengestellt.

Tabelle 123.

	Anzahl	Länge		Tiefe		Breite		Kathoden		Anoden	
		Zoll	cm	Zoll	cm	Zoll	cm	Zoll	cm	Zoll	cm
Kupferbäder	6	6	15,2	8	20,3	7	17,8	6 × 6	15,2 × 15,2	6 × 7	15,2 × 17,8
Antimonbäder	3	11	27,9	17	43,2	14	35,6	13½ × 16	34,3 × 40,6	10 × 13½	25,4 × 34,3
Arsenbäder	3	10	25,4	16	40,6	12	30,5	10½ × 12½	26,7 × 31,7	10 × 13½	25,4 × 34,3

Alle Bäder waren mit unabhängig voneinander angetriebenen Rührern versehen, um eine gute Zirkulation zu erreichen. Eine solche ist bei diesem Verfahren unbedingt erforderlich, da die zur Verarbeitung kommenden Lösungen, mit Ausnahme des Bades zur Regeneration des Eisenoxydsalzes, bezüglich des niederzuschlagenden Metalles sehr verdünnt sind.

In dem Bade zur Regeneration der Eisenlösung wurden Diaphragmen verwendet, die man durch Pressen einer Kohleasphalt-

mischung in Scheibchen von $1^1/_4$ Zoll (31,7 mm) Durchmesser und etwa $^3/_{16}$ Zoll (4,8 mm) Höhe, Trocknen und Brennen herstellte. Etwa 2150 dieser Knöpfe wurden mit dickem Asphaltlack in die Bohrungen der Seitenwände von fünf Holzkästen eingekittet, die als Anodenräume dienten. Diese Kästen wurden aus $^3/_4$ zölligem Holze hergestellt. Die Innenmaße betrugen 3 Zoll (76,2 mm) Breite, $30^1/_2$ Zoll (77,5 mm) Länge und 22 Zoll (55,9 mm) Tiefe. Vor dem Einsetzen werden diese Kohleknöpfe in einer Lösung von Natriumnitrat gekocht, um sie zu befeuchten und die Luft auszutreiben, damit sie beim Einsetzen in den Elektrolyten für den Strom genügend durchlässig sind. Sie dehnen sich durch diese Behandlung auch etwas aus. Die auf jeder Seite der Kästen mit solchen Knöpfen besetzte Fläche beträgt rund 21,5 × 29,5 Zoll (54,6 × 74,9 cm). Da 215 Knöpfe eine Oberfläche von 264 Quadratzoll (rund 1700 qcm) haben, so ist die Stromdichte in dem Diaphragma rund 2,5 mal größer als an den Elektroden und beträgt etwa 20 Amp/Quadratfuß (215 Amp/qm).

Fünf solche Anodenkästen sind durch Distanzrahmen zu je $3^1/_4$ Zoll (82,5 mm) voneinander gehalten und in asphaltierte Holzwannen von 42 Zoll (106,7 cm) Länge, 35 Zoll (88,9 cm) Breite und 24 Zoll (61 cm) Tiefe eingesetzt. Die ganzen Teile sind dann durch am Ende des Bades eingetriebene Holzkeile aneinander gepreßt, wobei die Wanne von außen entsprechend versteift ist, um ein Auseinandertreiben durch die Keile zu verhindern.

Die Anoden bestehen aus fünf Satz Stangen aus Achesongraphit von je 1 Zoll (25,4 mm) Durchmesser und 24 Zoll (609,6 mm) Länge. Sie sind am oberen Ende in Blei eingegossen und werden von beweglichen Rahmen getragen. Der Spielraum für die Hin- und Herbewegung beträgt $^3/_4$ Zoll (19 mm). In jedem Rahmen sind 19 Anodenstangen, deren Abstand von Mitte zu Mitte $1^1/_2$ Zoll (38 mm) beträgt. Die wirkliche Anodenfläche ist um etwa 4 % größer als bei einer ebenen Elektrode von den gleichen Umfangsmaßen. Die gesamte aktive Anodenoberfläche war rund 41,5 Quadratfuß (3,85 qm). Die sechs Kathoden bestanden aus Bleiblechen von 21 × 28 Zoll (53,3 × 71,1 cm) und hatten eine Gesamtoberfläche von rund 41 Quadratfuß (3,8 qm). Die angewandte Stromstärke von rund 330 Amp. entspricht einer Stromdichte von rund 8 Amp. pro Quadratfuß (86 Amp/qm). Es war vorgesehen, die Anoden- und Kathodenlauge in guter Zirkulation durch die entsprechenden Abteilungen zu erhalten. Die angewandten Zirkulationseinrichtungen entsprachen aber leider gar nicht. In einem Teile der Anodenkästen enthielt die Lösung während des größten Teiles der Versuchs-

dauer nicht genügend Oxyduleisen, und waren dann die Anoden sehr stark korrodiert. Bei genügendem Gehalt an Oxyduleisen an anderen Stellen zeigten die Anoden hingegen keinerlei Angriff.

Unter Berücksichtigung des durch die Elektroden und Diaphragmen beanspruchten Raumes betrug der Gesamtinhalt der Bäder rund 25 Kubikfuß (über 700 Liter), ohne die Bäder für die Regeneration des Eisensalzes gegen 15 Kubikfuß (425 Liter).

Die Ausgangslösung wurde durch Lösen von schmiedeeisernen Abfällen in Kieselfluorwasserstoffsäure und Versetzen eines Teiles dieser Lösung mit 70 Pfund (31,8 kg) Schlamm der Probe 1 hergestellt. Die Lösungen wurden dann vereinigt, und resultierte eine Lauge mit 12,4 g SiF_6, 0,1 g Cu, 2,55 g Fe, 1 bis 2 g HF und 0,86 g Sb in 100 ccm.

Die Behandlung des Schlammes von Probe 1 mit SiF_6 und HF ergab keine so gute Extraktion, als man nach den Versuchen erwarten durfte. Möglicherweise lag der Grund darin, daß der Schlamm für die Extraktion von der obersten Lage im Faß genommen wurde, die vielleicht einen anderen Oxydationsgrad hatte als der mittlere Teil des Fasses, von welchem das Muster für den Vorversuch stammte. Anstatt des erzielten Antimongehaltes der Lauge war auf 2 % und darüber gerechnet worden.

Die gesamte, in Verwendung genommene Laugenmenge betrug 900 Liter.

Insofern war also die erste Behandlung des Schlammes nicht zufriedenstellend. Da aber die Herstellung der Ausgangslauge auf diesem Wege leicht durchzuführen war, so blieb man bei diesem Verfahren.

Zuerst wurden die Kupferfällbäder mit der Lauge gefüllt und die anderen Bäder sukzessive, wie sie sich mit Lauge füllten, in Betrieb genommen.

Die elektrischen Verhältnisse in den einzelnen Bädern sind in Tabelle 124 zusammengestellt.

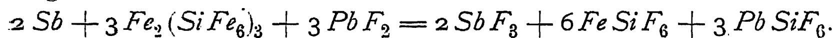
Tabelle 124.

	Mittlere Spannung Volt	Bemerkungen	Mittlere Stromdichte in Ampere pro	
			Quadratfuß	Quadratmeter
Kupferbäder . .	0,17		5	ca. 54
Antimonbäder .	0,45	Zeitweise auf 2 Volt gestiegen	7,4	„ 80
Arsenbäder . .	0,45	„ „ 2 „ „	1,7	„ 18

Die Antimonanoden in den Kupferbädern lösten sich leicht und gleichmäßig. Die Bleianoden in den Antimonbädern lösten sich auch ohne Schwierigkeit, nur bildete sich während des ersten Probebetriebes Fluorblei, das zuerst als Flocken auf der Oberfläche schwamm und sich dann als weißer Satz am Boden der Gefäße ansammelte. Die Bleianoden in den Arsenbädern, welche aus technisch reinem Blei bestanden, lösten sich zuerst nicht in befriedigender Weise. Ihre Oberfläche war sehr rasch mit einer isolierenden Schicht bedeckt, welche Fluorblei enthielt. Sie wurden dann durch Anoden ersetzt, welche 2 % Antimon enthielten. Man ging dabei von dem Gedanken aus, daß der sich an der Anode bildende Anodenschlamm als Diaphragma wirken und die in der Lösung enthaltene HF von der Anodenfläche abhalten sollte. Die Anoden gingen dann tatsächlich auch besser in Lösung. Die Erklärung dafür ist darin zu suchen, daß der Strom hauptsächlich durch das SiF_6-Ion übertragen wird, während die Entstehung von Fluorblei zum großen Teil auf die sekundäre Reaktion zwischen gebildetem $PbSiF_6$ und der HF zurückzuführen ist.

Die Bildung von Fluorblei in den Bädern muß nicht eintreten und wurde auch später vermieden. Zu Anfang des Versuches enthielt die Lösung zu viel HF. Der Überschuß wurde später durch Zusatz einer geringen Menge Bleiweiß neutralisiert.

Das Fluorblei könnte übrigens nach nachstehender Gleichung aufgearbeitet werden:



$$2\,Sb + 3\,Fe_2(SiFe_6)_3 + 3\,PbF_2 = 2\,SbF_3 + 6\,FeSiF_6 + 3\,PbSiF_6.$$

Die Kupferbäder nehmen zusammen 6 bis 16 Amp. auf. Da sie in zwei in Serie geschalteten Grüppen arbeiteten, entfielen pro Bad 3 bis 8 Amp. Die Stromdichte betrug 3 bis 8 Amp/Quadratfuß (32 bis 86 Amp/qm), die mittlere Spannung bei einer Stromdichte von 6 Amp/Quadratfuß (etwa 65 Amp/qm) 0,2 bis 0,24 Volt.

Die drei Antimonbäder beanspruchen 60 bis 150 Amp., entsprechend einer Stromdichte von 5 bis 13 Amp/Quadratfuß (54 bis 140 Amp/qm). Die Spannung schwankte zwischen 0,25 bis 0,6 Volt. Der Kathodenniederschlag fiel ganz verschieden aus. Reines Antimon wurde nicht erhalten. Die Spannung stieg zuzeiten noch weit über die angegebenen Werte hinaus, so daß wahrscheinlich etwas Antimon zu dem nicht reduzierbaren SbF oxydiert wurde.

Die Arsenbäder wurden mit 10 bis 100, im Durchschnitt 30 Amp. betrieben, entsprechend einer Stromdichte von 1 bis 10 Amp/Quadratfuß (10,8 bis 108 Amp/qm). Die Badspannung schwankte von 0,5 bis 1,5 Volt.

Die großen Bäder für die Oxydation der Eisenlösung hatten im Anfange einen außerordentlich hohen Widerstand, bis die Lösung ordentlich in die Poren der Kohlescheibchen eingedrungen war. Zu Ende des Versuches hatte die Temperatur 36 ° C., die Stromstärke 335 Amp. bei 2,5 Volt erreicht.

Bezüglich der Polarisation an den Anoden traten keine Schwierigkeiten auf, solange die mechanischen, für diesen Zweck vorgesehenen Bewegungsvorrichtungen in Tätigkeit waren. Bei Stillstand polarisierten sich die Anoden in 1 bis 2 Minuten, und stieg die Spannung um 0,6 bis 0,8 Volt. Die gegenelektromotorische Kraft der Zelle wurde durch Ausschalten und Ablesen am Voltmeter bestimmt und betrug rund 1 Volt. Die beim Arbeiten mit Eisenoxydsulfat beobachtete Kieselsäureabscheidung an der Anode und dadurch bedingte Polarisation und Gasentwicklung machte bei den in Rede stehenden Versuchen keine Schwierigkeiten. Es war dies auch zu erwarten, da die Lauge ja freie Flußsäure aufweist, welche natürlich die Kieselsäure in Lösung hält.

Sehr viel Störung verursachten die Kohlescheibchen, welche sich lockerten und in das Bad fielen. Einzelne davon waren ohne irgendwelchen Kitt in die Bohrungen eingesetzt. Die undichten Löcher wurden durch Korke verstopft, aber trotzdem blieb die Stromausbeute niedrig. Zuzeiten war die Mischung zwischen Anoden- und Kathodenlauge so stark, daß das Bad im ganzen gar keine Stromausbeute hatte. Durch Probenahme an verschiedenen Stellen der Anodenlauge und Titration mit Permanganat konnte die Ausbeute an einzelnen Stellen bestimmt werden. Die größte Stromausbeute für den Durchschnitt des ganzen Elektrolyseurs betrug 56 %, während drei der fünf Anodenkästen zeitweise 100 % Ausbeute hatten.

Das niedergeschlagene Blei an der Kathode war von ganz eigentümlichem Aussehen. Es war nicht kompakt und erschien selbst unter dem Mikroskop nicht kristallinisch. Es zeigte keinerlei Neigung zur Bildung von Kurzschlüssen und Bleibäumen, sondern bedeckte die Kathoden als ein filziger Belag, der nach etwa 24 Stunden so dick wurde, daß er sich ablöste. Die gleiche Art Bleiniederschläge erhält man aus Lösungen, welche Zehntel von Prozenten von Arsen oder Antimon enthalten. Da diese Bleisorte keine kompakten Kathoden ergeben konnte und auch zum Einschmelzen nicht geeignet war, so wurde eine Rollenvorrichtung eingebaut, um den Niederschlag während des Entstehens niederzupressen. Diese Vorrichtung wurde aber erst in der zweiten Versuchsperiode angewendet, und auch da nur zeitweise.

Um die Anoden frei von Polarisation zu halten, müssen sie annähernd 50 volle Hin- und Herbewegungen in der Minute machen. Einen großen Teil der Zeit waren die Anoden ohne Bewegung, da der den Anodenrahmen bewegende Elektromotor von Hand aus schwer zu regulieren war.

Der Dichtenunterschied zwischen Kathoden- und Anodenlauge war während der ersten Versuchsperiode nur gering. Bei geringerem Bleigehalte in der Anodenlauge schien er aber zuzunehmen. Eine Kathodenlauge mit 28 g Oxyduleisen im Liter hatte bei 36 ⁰ C. ein spezifisches Gewicht von 1,132, während die Anodenlauge mit 7,3 g Oxyduleisen ein solches von 1,144 hatte.

Eine Probe Schlamm vom Posten 2 wurde in dieser Versuchszeit mit Anodenlauge aus den Eisenoxydierbädern behandelt. Der Schlamm wurde in einem Fasse mit einem geringen Überschuß an Oxydeisen aufgerührt.

Die erforderliche Menge Oxydsalz wurde im nachstehenden Verhältnis berechnet:

1	Teil	Kupfer erfordert	1,76	Teile	Fe''',
1	„	Antimon „	1,4	„	„
1	„	Arsen „	2,23	„	„
1	„	Wismut „	0,81	„	„
1	„	Blei „	0,54	„	„

Die Lösung wurde nach dem Absetzen abgezogen und mit einer geringen Menge frischen Schlammes nochmals durchgerührt, um alles Eisen zu reduzieren und das ganze, in Lösung gegangene Silber zu fällen. Die Lösung wurde neuerdings absitzen gelassen und rann durch ein Filter in die Speiseleitung für die Elektrolyseure. Nach dieser Behandlung hinterließ der Schlamm nur eine geringe Menge eines dichten, metallischen Rückstandes, der mit kaltem Wasser sehr gut filtrierte und sich mit heißem Wasser rasch auswaschen ließ.

Der Rückstand wurde untersucht und enthielt: 11,4 % Blei, 14,1 % Antimon, 1,48 % Arsen, 0,54 % Wismut. Durch Lösen in Salpetersäure und Titration mit NH_4CNS wurde ein Silbergehalt von 58,3 % gefunden. Der wirkliche Gehalt war etwas höher. Für rasche Bestimmungen und zur Kontrolle kann aber diese Methode trotzdem verwendet werden. Nimmt man den ursprünglichen Silbergehalt im Schlamme mit 16,2 % (nach der gleichen Methode bestimmt) an, und nimmt ferner an, daß kein Silber in Lösung gegangen ist, so kommt man zu den in Tabelle 125 zusammengestellten Resultaten.

Tabelle 125.

	In 13 Pfund (5900 g) nassem Schlamm		In 1,9 Pfund (862 g) trockenem Rückstande		Extrahiert
	Pfund	Gramm	Pfund	Gramm	Prozent
Antimon	2,67	1212	0,27	122	90
Kupfer	0,15	68	keines	keines	100
Arsen	0,96	436	0,03	14	97
Silber	1,11	504	1,11	504	keines
Wismut	0,18	82	0,01	4,5	94
Blei	0,68	309	0,22	100	68

Die nach dem Laugen des Schlammes erhaltene Lösung wurde zum Teil in die Versuchselektrolyseure eingefüllt, zum größten Teil aber aufbewahrt und bei der zweiten Versuchsperiode verwendet.

Die etwas niedrigeren Ausbeuten beim Laugen des Schlammes sind wahrscheinlich zum Teil auf zu niedrige Temperatur (12 bis 13 ^{0} C.) beim Laugen zurückzuführen. Bei den folgenden Versuchen wurde bei 25 bis 30 ^{0} C. gelaugt.

Mit einer halben Faßfüllung der Lösung wurde eine Versuchslaugung mit der entsprechenden Menge Schlamm durchgeführt, um zu sehen, ob der Gehalt an SiF_6 zunimmt. Es war dabei angenommen worden, daß der Schlamm in unwiedergewinnbarer Form Verbindungen der bei der Bleiraffination verwendeten Kieselfluorwasserstoffsäure enthielt. Sehr sorgfältige Analysen vor und nach dem Zersetzen des Schlammes zeigten, daß keine Änderung in dem Gehalte an SiF_6 eintritt. Man kann daher annehmen, daß gut ausgewaschener Anodenschlamm nur wenig Kieselfluorwasserstoffsäure oder Salze derselben enthält.

Beim Abbrechen des Versuches hatte keines der Probebäder befriedigende Resultate ergeben. Bei dem Kupferbade war es schwierig, die Kontakte in gutem Zustande zu halten. Es wurde kein reines Kupfer erzeugt, sondern nur viel reines Antimon in ein unreines Metallgemisch übergeführt.

In den Antimonbädern konnte kein guter Kathodenniederschlag erzeugt werden. Man konnte jedoch die verschiedenen Stromdichten, die Änderungen im Zulaufe und in der Zusammensetzung der Elektrolyten so lange nicht genügend kontrollieren, bis man auf halbwegs richtigem Wege war. Man konnte also nichts anderes, als eine fortwährende Änderung des Kathodenproduktes erwarten. Das Bad für die Oxydation des Eisensalzes hatte infolge innerer Undichtigkeiten versagt.

Die Versuchsanlage wurde daher ausgeschaltet und in mehrfacher Beziehung abgeändert. Die Kontakte wurden verbessert, neue und kräftigere Rührer in jedes Bad eingesetzt, so daß die Stromausbeute in den Antimonbädern auf 66 % stieg.

Das Oxydationsbad für die Eisenlösung wurde auseinandergenommen. Die Anodenkästen wurden durch Füllen mit Wasser auf Dichtigkeit geprüft und alle undichten Kohlescheibchen herausgenommen. Aber auch dadurch wurde nur teilweise Abhilfe geschaffen, da sich das Holz beim Naßwerden oder Trocknen ausdehnte und zusammenzog und dadurch die Scheibchen lockerte. Man wollte dann die Diaphragmenplättchen mit Gummiringen eindichten, die man durch Zerschneiden von Kautschukschläuchen erhielt, doch erforderte diese Arbeit zu viel Zeit. Um die Arbeitsfähigkeit des Bades halbwegs zu sichern und das Verfahren gründlicher verfolgen zu können, wurde dann jeder Anodenkasten in eine doppelte Lage von Baumwollstoff eingeschlagen. Dieser widerstand der Einwirkung der Lösung so gut, daß er an und für sich schon ein geeignetes und billiges Diaphragma bilden dürfte, wenn man das Bad so konstruiert, daß man jeden Monat neuen Diaphragmenstoff einsetzen kann, ohne das Bad auseinandernehmen zu müssen.

Für den zweiten Probebetrieb wurden die Lösungen vor dem Mischen analysiert. Man erhielt dabei die in Tabelle 126 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 126.

	Blei Prozent	Eisen Prozent	SiF_6 Prozent	Antimon Prozent
Frische Lösung	0,57	2,14	14,5	—
Alte Kathodenlauge	1,13	3,08	12,8	0,32
Alte Anodenlauge nach Zusatz von Schlamm	1,04	3,03	10,9	1,46
Alte Lösung von den Antimonbädern	3,18	2,72	12,1	0,65
Alte, unverarbeitete Lösung	1,48	2,96	11,3	0,88

Die zur Anwendung gelangte gemischte Lösung enthielt rund 2,85 % Fe und 12,6 % SiF_6. Sie wurde während des ganzen Versuches annähernd auf der gleichen Stärke gehalten. Der Gehalt an HF wurde nicht bestimmt, doch dürfte er gegen 1 % betragen haben. Im allgemeinen war die Lösung, um gute Resultate zu geben, an allen Bestandteilen zu niederprozentig. Sie war auch arm an freier Säure, die nur 1 bis 2 % betrug. Diejenige Säuremenge, die nicht an Eisenoxydul gebunden war, bildete Bleisalze, wenn nicht die ganze Säure an Eisenoxyd gebunden war. Hätte die Lösung

mehr freie Säure enthalten, so wäre der Kraftverbrauch in dem Eisenbad bedeutend niedriger gewesen. Es ist daher zu verwundern, daß mit einer so schwachen Lösung verhältnismäßig so gute Resultate erreicht wurden. Ursprünglich war beabsichtigt gewesen, mit 16 % SiF_6 zu arbeiten, doch war eines der Vorratsfässer für die Säure ausgelaufen.

Bei Beginn des Versuches wurden zuerst die Kupferfällbäder und ein Antimonbad in Betrieb genommen. Nach Maßgabe, als die anderen Bäder gefüllt wurden, ging man mit der Stromstärke in die Höhe. Nach 24 Stunden stand die Lösung im Eisenoxydationsbad 4 Zoll (rund 100 mm) hoch. Sobald auch dieses gefüllt war, wurde wieder die Stromstärke erhöht, wobei man die Spannung praktisch auf 3,5 Volt konstant hielt. Nach 70 Stunden stieg die Stromstärke auf 160 Amp., während die volle Stromstärke von 300 Amp. erst in 8 Tagen erreicht wurde.

Das Bad hätte schon früher die volle Stromstärke aufweisen können, doch war es mit den Bädern zum Fällen von Antimon und der Bleiarsenlegierung in Serie geschaltet. Um den gewünschten guten Antimonniederschlag zu erhalten, mußte die Stromstärke niedergehalten werden. Zu diesem Zeitpunkt wurden dann die anderen Bäder definitiv außer Betrieb gesetzt, so daß das Eisenoxydationsbad allein arbeitete.

Das Kupferfällbad gab zu keiner Zeit gute Resultate. Zum Teil waren die schlechten Kontakte daran schuld, so daß an einzelnen Elektroden die Stromdichte viel zu hoch war. Bei zwei Kathoden wurde der Niederschlag, der in einem Falle schwer, im anderen spezifisch leicht war, abgekratzt, eingeschmolzen und analysiert. Die Resultate enthält die nachstehende Tabelle.

Tabelle 127.

	Blei Prozent	Kupfer Prozent	Wismut Prozent	Antimon Prozent	Arsen Prozent
Schwerer Niederschlag .	3,57	4,15	1,0	74,6	14,2
Leichter Niederschlag .	1,9	10,5	5,1	69,6	13,7

Bei dieser Versuchsperiode waren fünf Antimonbäder an Stelle der drei während des ersten Versuches im Betrieb. Die höchste angewandte Stromdichte betrug 6 Amp/Quadratfuß (65 Amp/qm). Selbst der anscheinend beste Niederschlag enthielt 8,15 % Blei. Man mußte also sehr energisch rühren und für sehr genaue Regulierung sorgen, um brauchbares Antimon zu erzeugen.

Die Bäder, in welchen die Bleiarsenlegierung ausfallen sollte, gaben fast immer nur schwammige Bleiniederschläge.

Nach einigen Betriebstagen zeigte es sich, daß die Kupferbäder Kupfer ungefällt hindurchließen. Sie wurden ausgeschaltet und durch einen Kasten ersetzt, in welchen Metallstücke aus den Antimonfällbädern eingefüllt waren. Dieser Kasten maß 11 × 14 Zoll (280 × 356 mm). Er hatte einen falschen Boden, auf dem eine etwa 3 Zoll (76 mm) hohe Metallschicht auflag. Bei gefülltem Einsatzkasten rann die Lauge zu rasch durch, und das Kupfer wurde nicht ganz ausgefällt. Aus den Angaben der Tabelle 128 kann man entnehmen, daß in den Einsatzkästen unter gleichzeitiger Fällung von Antimon und Kupfer zuerst das Blei in Lösung ging, während später sich nur Antimon löste und Kupfer ausfiel.

Tabelle 128.

Betriebstag	Zulaufende Lauge			Ablaufende Lauge		
	Prozent *Cu*	Prozent *Sb*	Prozent *Pb*	Prozent *Cu*	Prozent *Sb*	Prozent *Pb*
5.	0,075	1,35	1,48	0,04	—	—
7.	0,086	1,65	1,77	0,04	1,54	1,78
8.	—	1,70	—	—	1,75	—
9.	—	1,80	—	0,044	1,80	—
11.	—	—	—	0,01	—	—
12.	—	—	—	0,012	—	—
13.	—	—	—	0,017	—	—

Man hätte bessere Resultate erzielt, wenn man den Einsatzkasten mit Blei beschickt hätte, wie es in dem Eisenoxydierbad ausfällt. Durch seine fein verteilte Form hätte dieser Niederschlag besser gewirkt, als die angewandten kompakten Metallstücke. Auch hätte eine Anordnung, bei welcher die aus dem Fällkasten ablaufende Lauge das fällende Metall stets bedeckt hält, besser entsprochen. Außerdem war der Laugenzufluß kein gleichmäßiger, sondern ein intermittierender, was das Endresultat jedenfalls auch beeinträchtigte.

Es wurden auch Versuche durchgeführt, ob man nicht Antimon und Arsen auf die gleiche Weise mittels Blei ausfällen könne. Das Kathodenblei aus dem Eisenoxydierbad, welches durch Druckwalzen an die Kathoden angepreßt worden war, diente bei diesem Versuch als Fällmittel. Es ergab bei zwei verschiedenen Proben die nachstehende Zusammensetzung:

Tabelle 129.

	Prozent	Prozent
Sb . . .	0,46	0,30
As . . .	0,47	0,29

Dieses Blei besteht aus lose aneinanderhängenden Teilen, welche bei schwacher Vergrößerung noch nicht kristallinisch erscheinen. Sie bilden auf den Kathoden einen verfilzten Belag, der mittels einer Art Kelle in eine am Bäderrand befestigte Mulde geschaufelt wurde. Eine etwa $^3/_4$ Zoll (etwa 19 mm) hohe Lage dieses Metalles wurde in einen Trichter gegeben und die Lauge rasch durchlaufen gelassen. Man erhielt dabei die in Tabelle 130 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 130.

	Lösung Prozent	Filtrat Prozent	Rückstand Prozent
As . . .	0,44	0,18	6,7
Sb . . .	1,50	0,87	24,0
Pb . . .	2,08	6,90	—

Da die Lage Blei zu dünn war und die Lauge zu rasch durchfloß, so war eine vollständige Fällung des Antimons und Arsens nicht zu erwarten. Die Lösung enthielt auch etwas nichtfällbares, fünfwertiges Antimon.

Es wurde noch eine Reihe ähnlicher Versuche durchgeführt, welche die leichte Fällbarkeit von Arsen und Antimon durch das Kathodenblei bewiesen. Man ließ dann die Lösung nach der Kupferfällung durch einen 11 × 14 Zoll (28 × 36 cm) großen Fällkasten laufen, auf dessen falschem Boden eine mehrere Zoll hohe Lage von Elektrolytblei eingefüllt war. Die durchlaufende Lösung enthielt 0,07 % *As* und 0,44 % *Sb*. Das Antimon fiel mit H_2S nur langsam und schwierig aus, so daß die Anwesenheit von fünfwertigem Antimon anzunehmen ist.

Nach etwa 18stündigem Betrieb begann die Lösung, wie eine rohe Titration von 10 ccm mit Permanganat zeigte, mehr Antimon zu enthalten. Es wurde daher ein zweiter kleinerer Fällkasten von 7 × 7 Zoll (178 × 178 mm) mit einer 3 Zoll (76 mm) starken Lage Blei noch angefügt. Die durch die Fällkasten laufenden Lösungen wurden durch mehrere Tage alle 2 Stunden auf ihren Gehalt an Eisen, Antimon und Arsen untersucht. Es würde unnötig viel Raum beanspruchen, alle Resultate wiederzugeben. Jedenfalls erreichte man eine sehr gute Fällung des Arsens und ein praktisch vollständiges Ausbringen des fällbaren Antimons, wenn die Fällkästen eine genügende Menge Blei enthielten.

Die durchlaufende Lösung enthielt immer noch 0,6 % fünfwertiges Antimon. Man muß dies entweder auf zeitweise zu hohe Spannung in den Antimon- und Bleiarsenbädern oder auf Oxydation

in einzelnen Anodenkästen der Eisenoxydierbäder zurückführen, wenn infolge ungenügender Zirkulation der Nachschub an Oxyduleisen ausblieb. Störend war bei den Versuchen auch der Mangel eines genügenden Vorrates an Kathodenblei zur Füllung der Fällkästen, so daß in diesen das Blei zeitweise vollständig verbraucht war, bevor von den Kathoden wieder eine genügende Menge abgeschabt werden konnte. In Wirklichkeit ist die von den Kathoden geschabte Bleimenge größer als das Erfordernis für die Fällkästen, da aus den Schlämmen immer neue Bleimengen in den Kreislauf eintreten. Trotzdem muß man natürlich immer über einen gewissen Vorrat verfügen können, wenn alles Antimon und Arsen gefällt werden soll.

Die günstige Beschaffenheit des Kathodenbleies für seine Verwendung als Fällmittel ist auf den geringen Gehalt an Antimon und Arsen in dem betreffenden Elektrolyten zurückzuführen. Würden also diese Elemente in den Fällkästen vollständig auszementiert werden, so müßte man dem Elektrolyten etwas antimon- und arsenhaltige Lösung zuführen.

Das Eisenoxydbad lieferte täglich rund 60 Pfund (rund 27 kg) Blei, welches von den Kathoden alle 12 bis 18 Stunden abgenommen und in die Fällkästen, von denen zuzeiten bis zu vier hintereinandergeschaltet waren, eingefüllt wurde. Der Verfasser untersuchte in einem Fällkasten die Metallschicht in vier verschieden hohen Lagen und erhielt dabei die nachstehenden Resultate:

Tabelle 131.

Lage	Blei Prozent	Kupfer Prozent	Antimon Prozent	Arsen Prozent
1 oben	keines	vorhanden	47	25
2	keines	—	42	45
3	—	—	28	62
4 Boden	—	—	13,2	40,5

Zu einem Zeitpunkte, da alle vier Fällkasten in zufriedenstellendem Betriebe waren, wurden die nachstehenden Proben genommen:

A war ein Fällkasten von 7 × 7 Zoll (178 × 178 mm) und enthielt eine 4 Zoll (102 mm) hohe Schicht von Blei. Probe A_1 wurde aus dem obersten Viertel genommen, und dann kamen von Zoll zu Zoll nach unten die Proben A_2, A_3 und A_4.

B war ein Fällkasten von 11 × 14 Zoll (279 × 356 mm) und enthielt eine $5^1/_2$ Zoll (140 mm) hohe Schicht des fällenden Metalles. Die entsprechenden, in Abständen von oben nach unten genommenen Proben sind mit B_1 bis B_5 bezeichnet.

C war ein Eimer von 10½ Zoll (267 mm) oberem und 8 Zoll (203 mm) Bodendurchmesser und enthielt eine 4 Zoll (102 mm) starke Metallage. Die von oben nach unten genommenen Proben sind mit C_1 bis C_5 bezeichnet.

D war ein Fällkasten von 11 × 9 Zoll (279 × 229 mm) und enthielt eine 9½ Zoll (241 mm) hohe Schicht. Die entsprechenden, in gleich starken Schichten genommenen Proben sind mit D_1 bis D_4 bezeichnet.

Die Analysen wurden überhastet, und die Wismutbestimmungen sind nicht befriedigend. Im allgemeinen enthielten die Proben C_1 und C_2 das meiste Wismut, insbesondere C_1. C_3 ist eine genaue, von A. E. Knorr durchgeführte Analyse. Die Resultate sind in Tabelle 132 zusammengestellt.

Tabelle 132.

	Cu Prozent	*Bi* Prozent	*Pb* Prozent	*Sb* Prozent	*As* Prozent	Gesamtvolumen Prozent
A_1	40,2	keines	Spur	35,7	9,9	2,3
A_2	38,2	keines	keines	41,8	12,3	2,3
A_3	—	—	Spur	52,5	13,4	2,3
A_4	24,3	Spur	Spur	51,0	16,7	2,3
B_1	2,5	keines	keines	52,5 (?)	—	8,0
B_2	—	—	—	64,5	24,0	8,0
B_3	keines	keines	keines	62,3	25,1	8,0
B_4	keines	—	keines	68,2	23,1	8,0
B_5	keines	keines	keines	57,5	25,7	8,0
C_1	0,75	{33,0 aus der Differenz}	2,0	38,5	25,7	2,4
C_2	keines	{13,0 aus der Differenz}	keines	62,3	24,0	2,3
C_3	keines	10,9	2,5	59,5	23,2	2,2
C_4	Spur	2,2	2,0	43,9 (?)	14,6	2,1
C_5	keines	2,7 (?)	—	63,2	19,9	2,1
D_1	keines	Spur	13	56,6	13,7	9,9
D_2	keines	keines	12	—	13,6	9,9
D_3	keines	keines	13	64,5	11,1 (?)	9,9
D_4	keines	keines	32,3	61,7	—	9,9

Man kann augenscheinlich drei gut voneinander unterschiedene Produkte erkennen. Das erste enthält nahezu alles Kupfer, und wäre die Trennung bei einer besseren Anordnung der Fällkästen wahrscheinlich eine noch weitergehende. Man könnte diesen Teil der Fällung voraussichtlich als nahezu reines Kupfer erhalten, und nicht als ein Gemisch mit Antimon oder Arsen, da es voraussichtlich nur eine Frage der Einwirkungsdauer sein dürfte, diese Metalle aus den oberen Lagen ganz wegzulösen. Dies erscheint um so wahrschein-

licher, als bekanntlich Antimon und Arsen an und für sich imstande sind, bei entsprechenden Bedingungen Kupfer auszufällen. Dazu kommt noch, daß Antimon und Arsen in einer für die Fällung geradezu idealen Beschaffenheit vorliegen, da sie selbst erst durch Blei aus der Lösung in fein verteilter Form ausgefällt wurden. Daß dieses Produkt und das nächste bleifrei waren, ist ein glücklicher Zufall. Wenn das Kupfer 40 % und mehr enthält, könnte man es voraussichtlich ohne weiteres einem Schmelzofen, der Kupferanoden liefert, zusetzen.

Wismut läuft von oben nach unten so lange durch die Metallschicht, bis eine bleihaltige Lage erreicht ist. Es ist da nur die Annahme zulässig, daß das Wismut nur durch Blei, nicht aber durch Kupfer, Antimon oder Arsen fällbar ist. Durch dieses ausfallende Wismut mußten dann Antimon und Arsen gefällt werden, wobei das Wismut wieder in Lösung geht und wieder durchläuft, bis es neuerlich mit Blei in Berührung kommt. Das Wismut würde also in den Fällkästen die Kupferlagen und die Schichten von Arsenantimon ungeändert durchlaufen und erst am Blei zur Ausfällung kommen. Da dieses Blei auch in Lösung geht und Antimon und Arsen fällt, so wird immer neuerliche Lösung und Wiederfällung des Wismuts erfolgen. Bei einer gegebenen Menge Blei, in welche die Lösung nach dem Auslaugen des Schlammes einfließt, werden, je mehr Zeit man der Fällung läßt, die Grenzen immer mehr auseinandergezogen; man wird also bei zunehmender Dauer einen um so höheren Kupfergehalt im Kupferprodukt und um so mehr Wismut im wismuthaltigen Produkt erreichen. Ob man einen Teil der wismuthaltigen Schichten zum Schluß als reines Wismut erhalten kann, ist ungewiß. Diese Frage ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, da wir einfache und erprobte Verfahren zur Gewinnung des Wismuts zur Verfügung haben. Man braucht nur das wismuthaltige Produkt in die gleiche Lösung einzurühren, welche zur Schlammverarbeitung dient. Da das Wismut hier angereicherter ist, als im rohen Schlamm, so wird es sich zum größten Teil als unlösliches Fluorid ausscheiden, während Antimon, Arsen und Blei in Lösung gehen. Diese kann dann, genau so wie die Hauptlösung, durch die Fällkästen geschickt werden.

Das Hauptprodukt, zum mindesten der Menge nach, bilden die Antimon und Arsen enthaltenden Lagen. Diese sind glücklicherweise frei von Blei. Sie zeigen scheinbar keine Neigung, sich in zwei Lagen zu trennen, von denen die eine das Antimon, die andere das Arsen enthält. Der Verfasser nahm zur Kontrolle nach einigen

Tagen nochmals ein Muster von der gleichen Stelle, an der die Probe B_1 genommen worden war. Sie enthielt 61 % *Sb* und 26 % *As*. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Metallen ist also immer genau das gleiche, in dem sie aus dem Schlamm herausgelöst worden sind.

Der Verfasser hatte zurzeit dieser Arbeiten noch keine Gelegenheit, Versuche über die Gewinnung des Antimons durchzuführen. Bei einfachem Erhitzen und Schmelzen im Tiegel enthielt das Produkt 17,2 % *As*. Bei weiterem Erhitzen im Kohletiegel bis zur Weißglut wurde der Arsengehalt bis auf 8,7 % heruntergedrückt. Das geschmolzene Metall dem Luftzutritt auszusetzen, bringt keinerlei Vorteil. 37,5 g der Legierung mit 8,7 % Arsen hatten sich so stark oxydiert, daß nur noch 31 g übrigblieben, und trotzdem war der Arsengehalt nur auf 7,6 % gefallen. Berücksichtigt man den großen Unterschied im Siedepunkt bei diesen Metallen und ferner den Umstand, daß sie untereinander keine stabilen Verbindungen eingehen, so müßte man eigentlich von einer genügenden Erhitzung des arsenhaltigen Antimons eine vollständige Trennung erwarten. Vielleicht könnte man auch bei teilweiser Oxydation in einem geeigneten Ofen das Arsen als As_2O_3 und das Antimon als Metall erhalten. Der Verfasser will noch versuchen, das Metall in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen bis zum Siedepunkt des Antimons zu erhitzen. Vielleicht könnte man auch das Arsen durch Schwefel entfernen.

Die verschiedenen Produkte kann man schon an ihrem äußeren Aussehen unterscheiden. Das kupferhaltige Produkt ist eine schwarze Masse. Das Antimonarsenprodukt erscheint, wenn man es in einem Glasgefäß in Wasser aufrührt, als glänzendes, glimmerähnliches Pulver, während das Aussehen des wismuthaltigen Produktes zwischen dem der Arsenantimonmasse und unverändertem Blei liegt.

Die Laugung des Schlammes erfolgte in Fässern. Die Anodenlauge, wie sie von den Elektrolyseuren kam, enthielt 2,5 % Eisen als Oxyd und wurde in der Wärme mit einem Posten Schlamm behandelt, der schon bei der vorhergehenden Operation zur vollständigen Reduktion des Eisens gedient hatte.

Im allgemeinen wurden Schlamm und Lösung etwa 1/2 Stunde gemischt. Bei der zur Verfügung stehenden schwachen Lauge wurden rund 2 1/2 Kubikfuß (71 Liter) Lösung auf je 6 Pfund (2,72 kg) Schlamm angewendet. Hierauf ließ man 1/2 Stunde absetzen und zog die Lösung in ein anderes Faß ab. Sie enthielt kein oder nur geringe Mengen in Lösung gegangenes Silber. Bei einer Probe enthielt sie 0,16 g ungelöstes Material im Liter. Zu der dekantierten Lösung

wurde ein Quantum frischen Schlammes hinzugesetzt, um das Eisenoxyd ganz zu reduzieren. Auf diese Weise wurde jeder Posten Schlamm und Lauge zweimal behandelt, so daß der Schlamm gründlich gelaugt und die Lauge vollständig reduziert wurde, ohne daß es erforderlich war, bei jeder Laugung die in Behandlung genommenen Mengen genau festzustellen. Im ganzen wurden etwa 45 Posten Schlamm verarbeitet. Die ersten wurden immer getrennt aus dem Laugebottich entfernt, während man die zweite Hälfte im Laugebottich sich ansammeln ließ. Die einzelnen Posten wurden durch Lösen in Salpetersäure und Titration mit NH_4CNS auf ihren Silbergehalt untersucht. Die Kontrollversuche ergaben, daß bei dieser Untersuchungsmethode die Silbergehalte um 1 bis 3 % zu niedrig ausfielen. Die Silbergehalte sind in Tabelle 133 zusammengestellt.

Tabelle 133.

Probe Nr.	Silber Prozent	Probe Nr.	Silber Prozent
5	56,4	19	62,9
6	54,7	20	63,6
7	40,0	21	59,6
9	65,7	22	57,3
10	61,3	23	60,3
11	61,9	24	56,2
12	57,8	25	61,8
13	53,4	26	56,3
14	61,6	27	61,8
15 und 16	65,9	28 — 31	67,2
16	63,1	28 — 41	67,4
17	62,9	42 — 54	—
18	67,1		

Der niedere Silbergehalt bei einigen Proben ist darauf zurückzuführen, daß eine zu große Menge Schlamm für ein gegebenes Laugenquantum in Arbeit genommen wurde. Eine genaue, von A. E. Knorr durchgeführte Analyse des Rohschlammes ergab die in Tabelle 134 angegebenen Gehalte. Es sind dann noch Angaben für den Posten 28 bis 41 beigefügt über die erzielte Extraktion.

Tabelle 134.

	Rohschlamm Prozent	Schlammrückstand Prozent	Extrahiert Prozent
Silber	17,2	67,4	0,0
Wismut	2,6	0,3	97,0
Kupfer	2,45	0,2	97,9
Blei	11,9	7,8	83,1
Antimon	39,2	10,0	93,4
Arsen	16,0	0,43	99,3
Tellur	1,3	2,12	(?)

Weitere Angaben über die Zusammensetzung des Schlammes nach der Laugung enthält Tabelle 135.

Tabelle 135.

	Blei Prozent	Silber Prozent	Kupfer Prozent	Arsen Prozent	Antimon Prozent	Wismut Prozent
5	8,3	56,4	keines	2,1	16,0	7,4
6	8,5	54,7	"	1,2	11,5	5,2
7	15,6	40,0	"	1,4	16,4	3,2
9	5,2	65,7	"	0,5	18,0	1,0
10	7,4	61,3	"	2,1	15,2	3,9

Die vorstehenden, einzeln behandelten Posten sind aber in ihren Resultaten nicht so charakteristisch für das Verfahren, als die später vereinigten Posten.

Was das prozentuelle Ausbringen an den verschiedenen Metallen anbelangt, so könnten da, selbst bei vollständiger Oxydation durch das Eisenoxydsalz, ganz beträchtliche Schwankungen auftreten. Enthält die Lösung zu viel Flußsäure, so wird das Bleiausbringen ungünstig beeinflußt, da ein Teil des Bleies als Fluorid in den Schlammrückstand geht. In diesem Falle würde man auch so gut wie gar kein Wismut auslaugen. Enthält hingegen die Lösung zu wenig Flußsäure, so bleiben große Mengen Antimon als Trioxyd ungelöst zurück. In diesem Falle würde das Wismut ganz oder zum größten Teil als kieselfluorwasserstoffsaures Salz in Lösung gehen. Nach Versuchen des Verfassers kann man die erforderliche, richtige Mitte leicht einhalten, wenn man eine Probe des behandelten Schlammes in konzentrierter Schwefelsäure löst, auf 500 ccm verdünnt, 50 ccm HCl zusetzt und das Antimon roh durch Titration mit Permanganat bestimmt. Ist der Antimongehalt zu hoch, so setzt man etwas mehr HF zu.

Vom Standpunkte des Metallausbringens sind die erzielten Resultate ganz zufriedenstellend, wenn es auch wünschenswert wäre, das Silber in einem reineren Rückstand zu erhalten.

Durch Anwendung heißerer und stärkerer Laugen dürfte man bis zu einer gewissen Grenze bessere Resultate erzielen. Auch längeres Durchrühren des Schlammes mit der Lösung dürfte von Nutzen sein. Theoretisch liegt kein Grund vor, daß man nicht alle unedlen Metalle entfernen können sollte. Möglicherweise wird man auch das Tellur durch entsprechende Verfahren entfernen und wiedergewinnen können.

Der Rückstand von der Laugung ist ein dichtes Pulver, welches nur einen geringen Teil des ursprünglichen Schlammvolumens ein-

nimmt. In der Kälte filtriert er eher langsam, läßt sich jedoch mit heißem Wasser rasch auswaschen.

Während der ersten Versuchsperiode traten durch einige Stunden Arsenikdämpfe auf. Sobald die Fällbäder für Kupfer, Antimon und Bleiarsen ausgeschaltet waren, zeigte sich diese Erscheinung nicht mehr.

Für eine industrielle Anwendung des Verfahrens müßte man nachstehende Gesichtspunkte im Auge behalten.

Die Elektrolyseure zur Fällung des Bleies und Herstellung der Eisenoxydsalzlösung könnten auf Holzrahmen gespannte Baumwolldiaphragmen verwenden. Diese Rahmen sollten im Gegensatz zu den besprochenen Versuchsapparaten die Kathoden und nicht die Anoden umgeben. Falls eine Erneuerung der Diaphragmen erforderlich wird, was voraussichtlich einmal im Monat nötig sein wird, kann man die Kathoden leichter herausheben, als die Anoden. Die Rahmen oder Kästen wären dann auseinanderzunehmen, mit frischem Stoff zu überziehen und wieder einzusetzen. Die Kästen können am Boden offen sein und nicht ganz bis zum Boden des Bades reichen. Die schwere Anodenlauge würde sich am Boden ansammeln, heruntergefallene Bleiteile von den Kathoden in Lösung bringen und die Kathodenbleche, wenn diese nicht zu tief herabreichen, nicht lösen. Bei dieser Anordnung könnte die Anodenlauge mit der wünschenswerten Leichtigkeit durch das Bad zirkulieren. Die Kathoden wären aus bestem Kupferblech herzustellen und alle 12 Stunden herauszuheben, um das Blei abzustreifen. Dies könnte mit dem früher beschriebenen Apparat für eine ganze Badfüllung in wenigen Minuten erfolgen. Der Laugenzufluß wäre möglichst gleichmäßig auf die einzelnen Kathodenräume zu verteilen. Das Abfließen könnte durch ein einfaches Überlaufrohr erfolgen. Als Stromdichte würden etwa 10 Amp/Quadratfuß (rund 108 Amp/qm) die obere Grenze sein, um den größten Teil des Eisenoxyduls zu oxydieren. Die mittlere Badspannung dürfte 2 Volt betragen.

Es wäre voraussichtlich nicht erforderlich, die Schlammbearbeitung in getrennten Materialposten von bestimmter Höhe durchzuführen. Man könnte wahrscheinlich die ganze Tagesproduktion an Schlamm in ein Reservoir füllen und von etwa 1 Stunde Betriebsdauer die Anodenlauge darüber ansammeln lassen. Hierauf würde man durchrühren, absetzen und die Lösung in die Fällkästen fließen lassen. Auf diese Weise würde man zuerst das Blei und Wismut und dann erst das Kupfer entfernen. Da die Ausfällung der Metalle sich aber von selbst reguliert, so wäre es nicht erforderlich, für

eine konstante Zusammensetzung der die Fällkästen durchlaufenden Lösung zu sorgen.

Die Fällkästen wären mit Flüssigkeitslauf nach unten zu bauen, da die abfließende Lauge mehr Blei enthält und daher spezifisch schwerer ist als die Einlauflauge. Es ist ohne weiteres klar, daß unter diesen Bedingungen die Metalle sich in horizontalen Lagen schichten werden. Durch sorgfältige Regulierung dürfte es sich erreichen lassen, nach Wunsch die verschiedenen Produkte in getrennten Fällkästen zu sammeln. Möglicherweise könnte man die verschiedenen Lagen auch nach dem äußeren Aussehen trennen. Das Auswaschen mit Wasser ist sehr leicht, und läßt sich die schwerere Lösung bei dem gut durchlässigen Material einfach verdrängen. Außer beim Entleeren wäre das Material in den Kästen von der Lösung immer bedeckt zu halten, was ja durch entsprechende Lage des Überlaufes leicht zu erreichen ist. Der Widerstand, den das Material dem Durchlauf der Lösung entgegensetzt, ist sehr gering und kaum in Rechnung zu ziehen.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wurde in einem Falle die Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung mit 40 Zoll (etwa 1 m) pro Stunde festgestellt, doch war diese Geschwindigkeit viel zu groß. Eine solche von 4 Zoll (etwa 100 mm) pro Stunde würde noch zu keinen zu großen Abmessungen der Fällkästen führen. Man wäre dadurch gesicherter, daß die Reaktionen an richtiger Stelle vor sich gehen und die verschiedenen Fällungszonen sich nicht zu sehr vermischen.

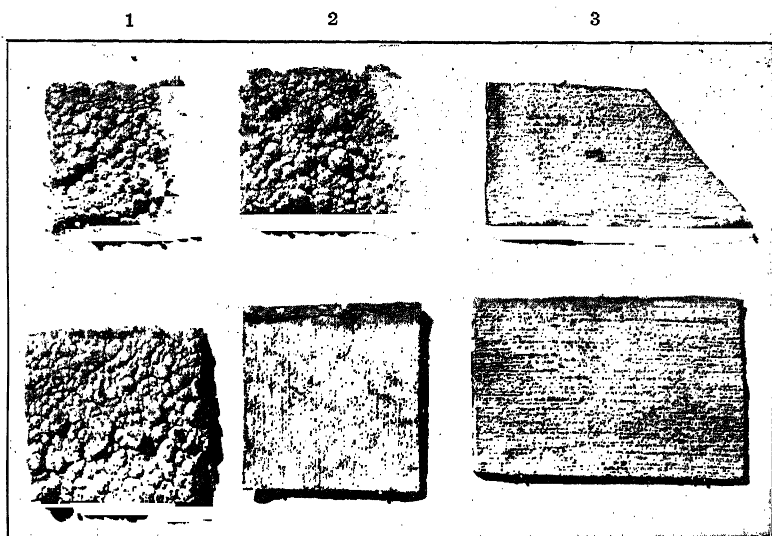
Die Kontrolle des Verfahrens erfolgt durch Titration der aus dem Elektrolyseur laufenden Lauge mit Permanganat. Auch die Einwirkung der Lauge auf den Schlamm kann in gleicher Weise verfolgt werden.

Um die Reaktion in den Fällkästen zu verfolgen, kann man ebenfalls die zu- und abfließende Lauge mit Permanganat titrieren. Unter Umständen genügt schon die Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Bei diesen Titrationen oxydiert das Permanganat sowohl das Eisen als das Antimon und wird gewiß bei Gegenwart von HCl und wahrscheinlich auch von H_2SO_4 das Arsen ebenfalls oxydieren.

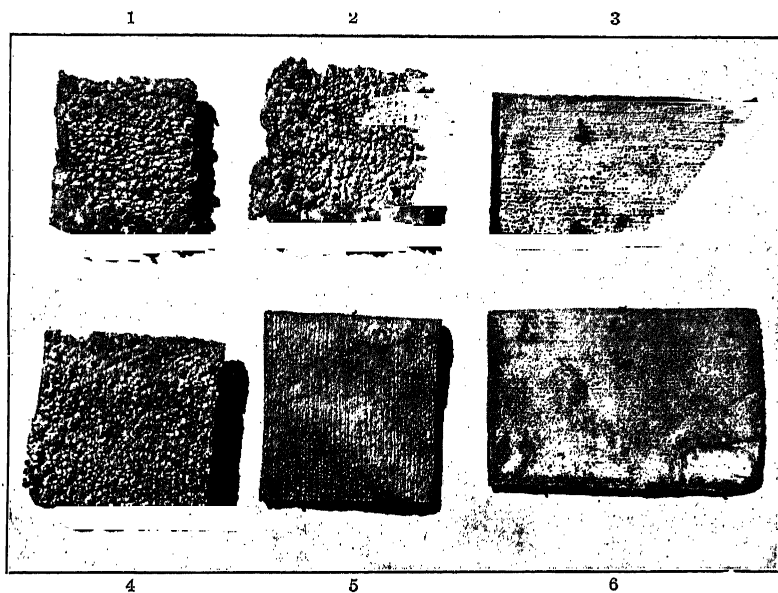
Falls sich infolge nicht genügend ausgewaschenen Schlammes in den Laugen kieselfluorwasserstoffsaures Blei ansammelt, so steht ein elektrolytisches Verfahren zur Verfügung, um dieses als reines Salz abzuscheiden.

1246

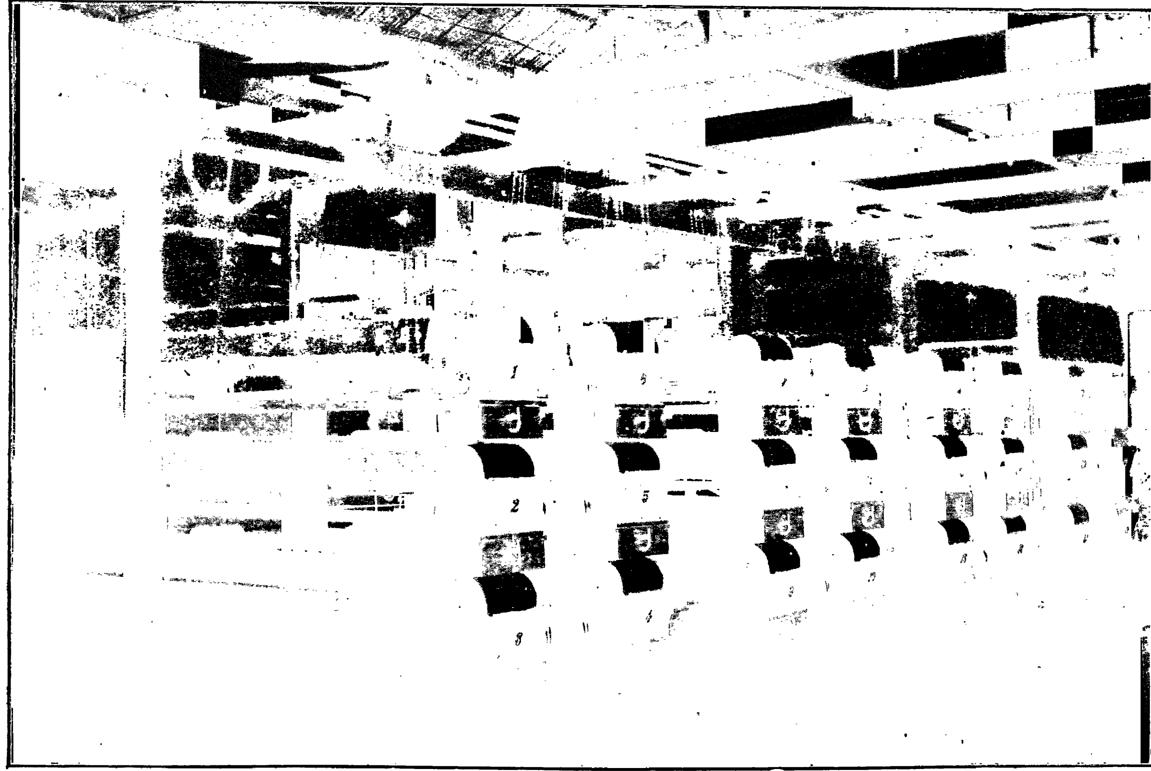
Namenregister.



Tafel 1.
Proben von Bleikathoden.



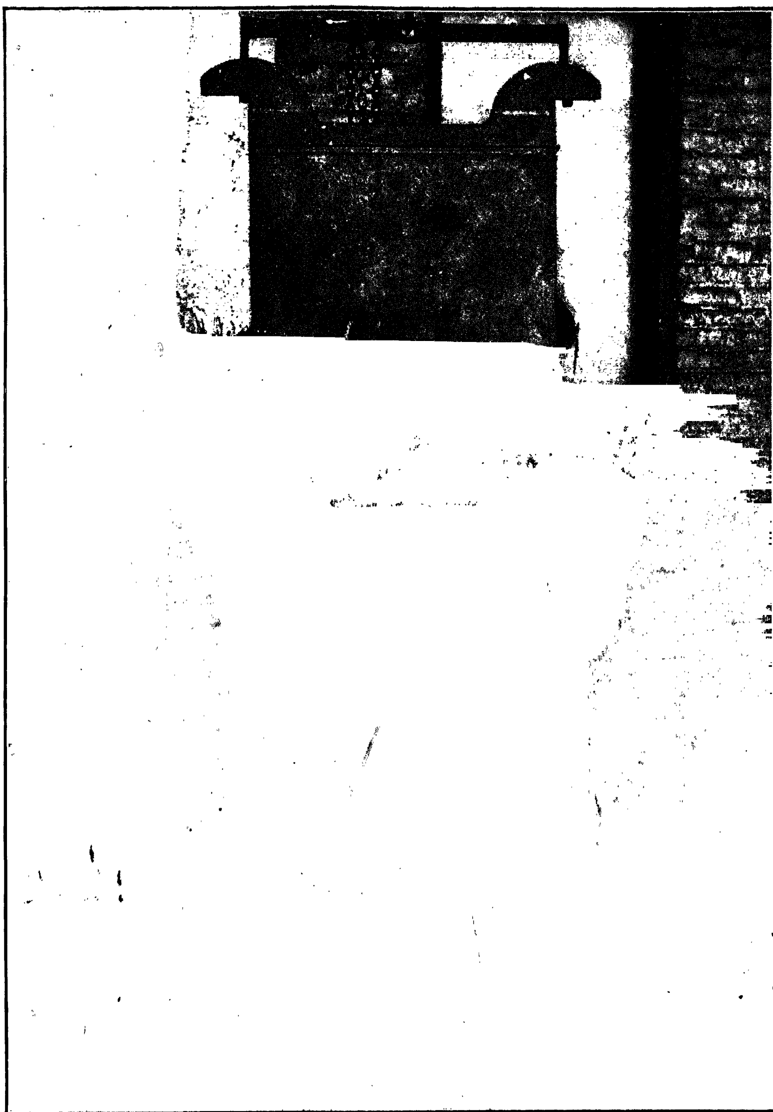
Tafel 2.
Proben von Bleikathoden.



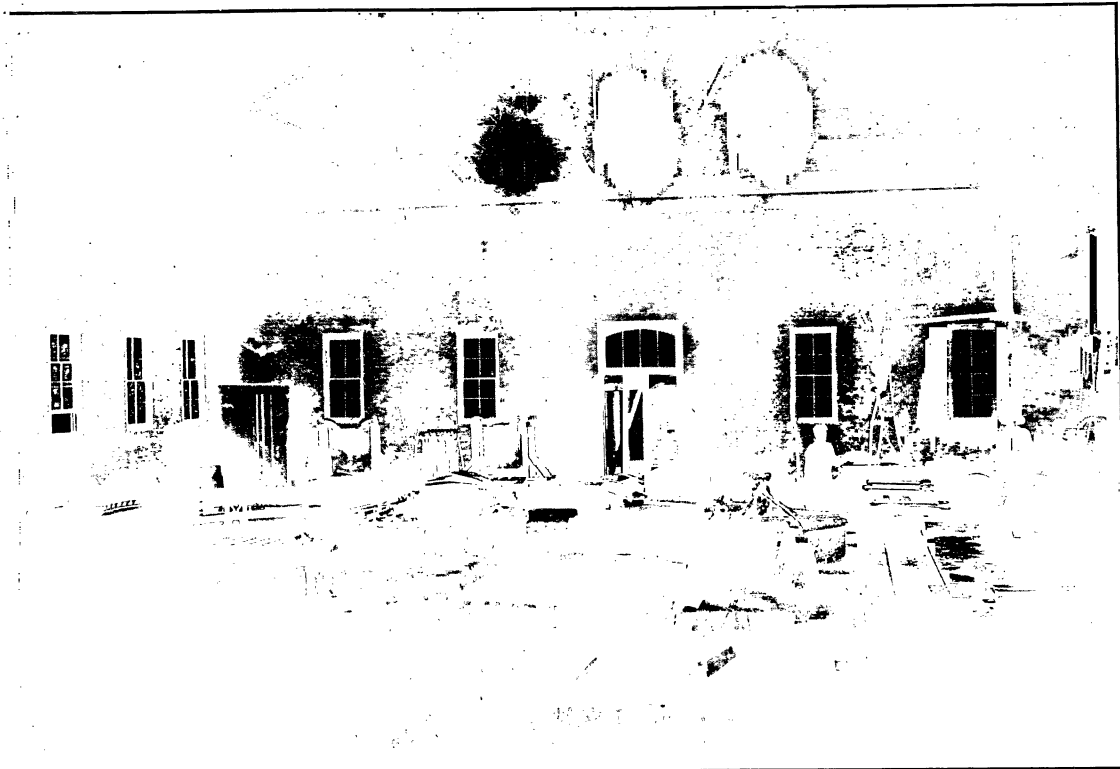
Tafel 3.

Silberscheideanlage.

Compania Minera. Fundidora y Afinadora, Monterey, Mex.



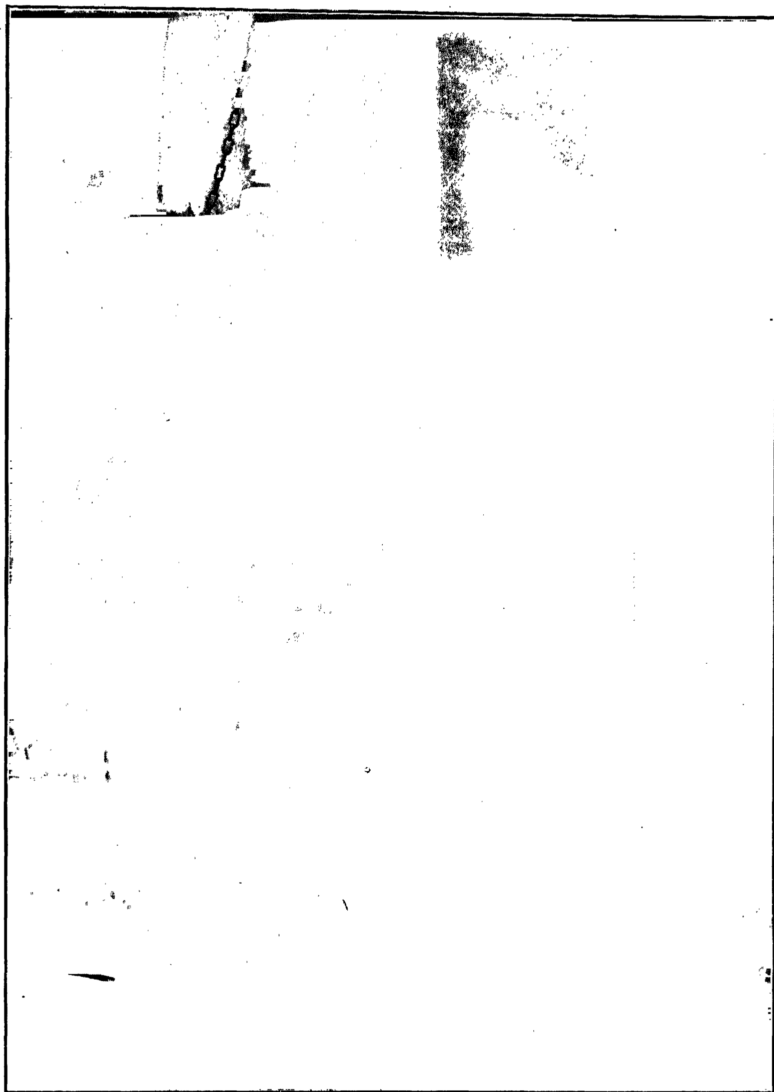
Tafel 4.
Anodenform und Anode nach Truswell.



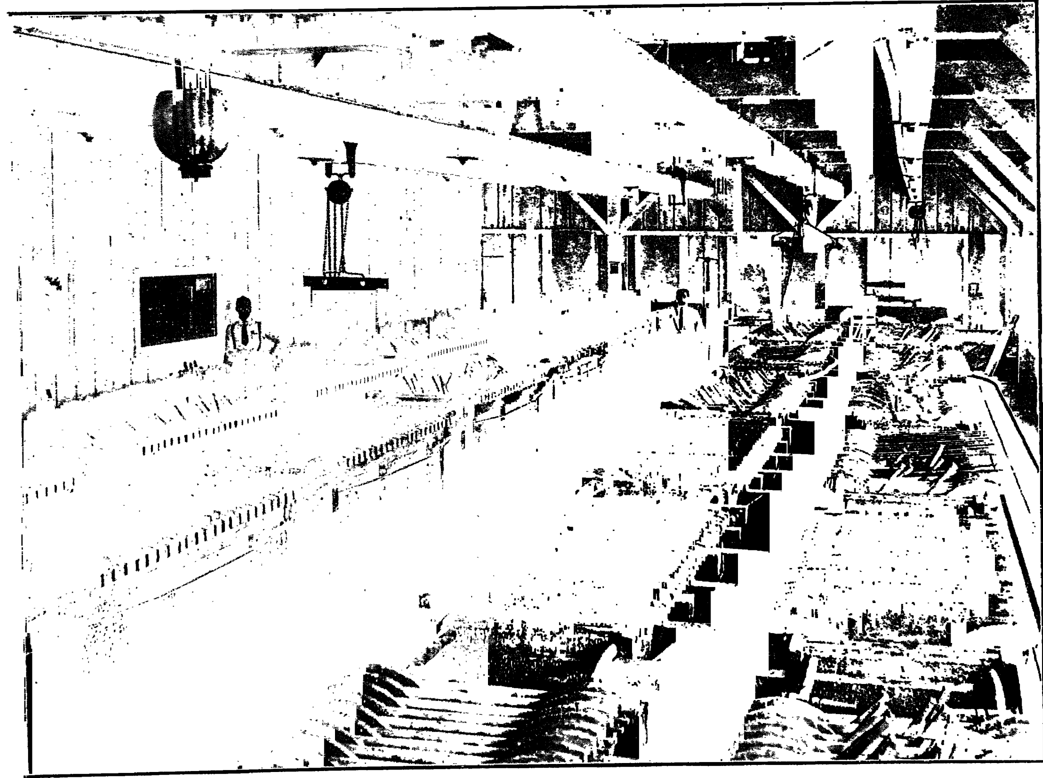
Tafel 5.

Bleigießerei 1903.

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Trail, B. C.



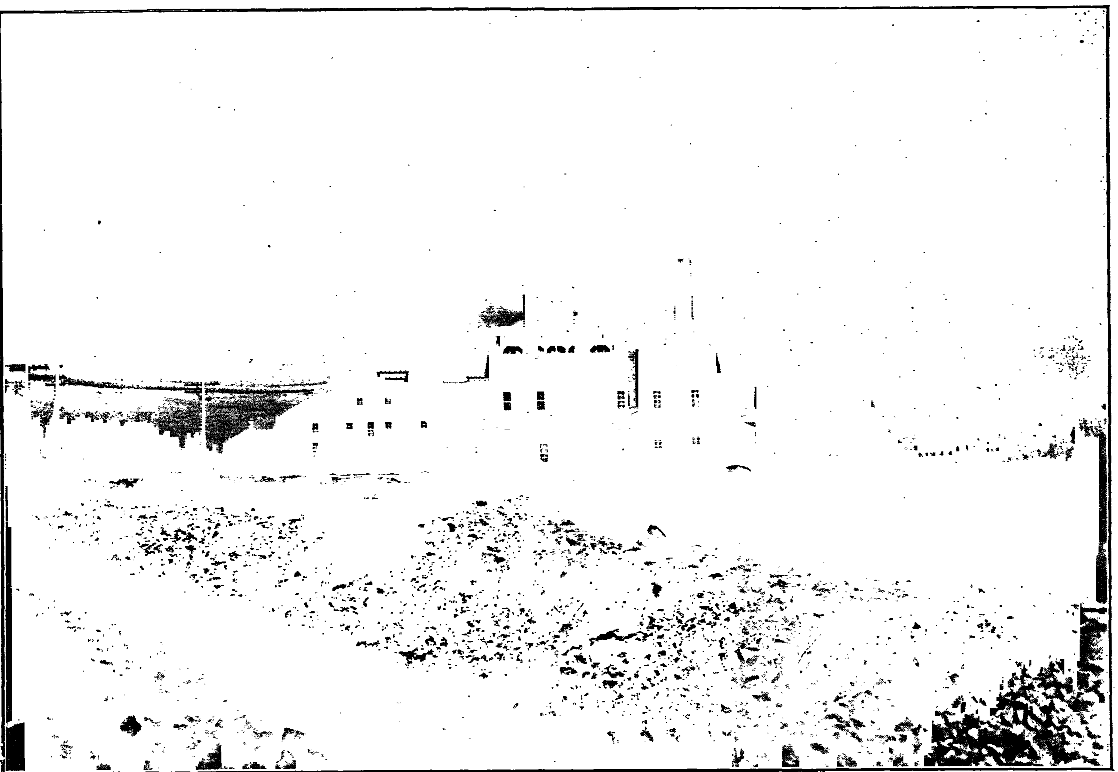
Tafel 6.
Anodenform nach Truswell.



Tafel 7.

Ursprüngliche Anordnung der Bleibäder.

Trail, B. C., 1902.



Tafel 8.

Ansicht der Bleiraffinerie.

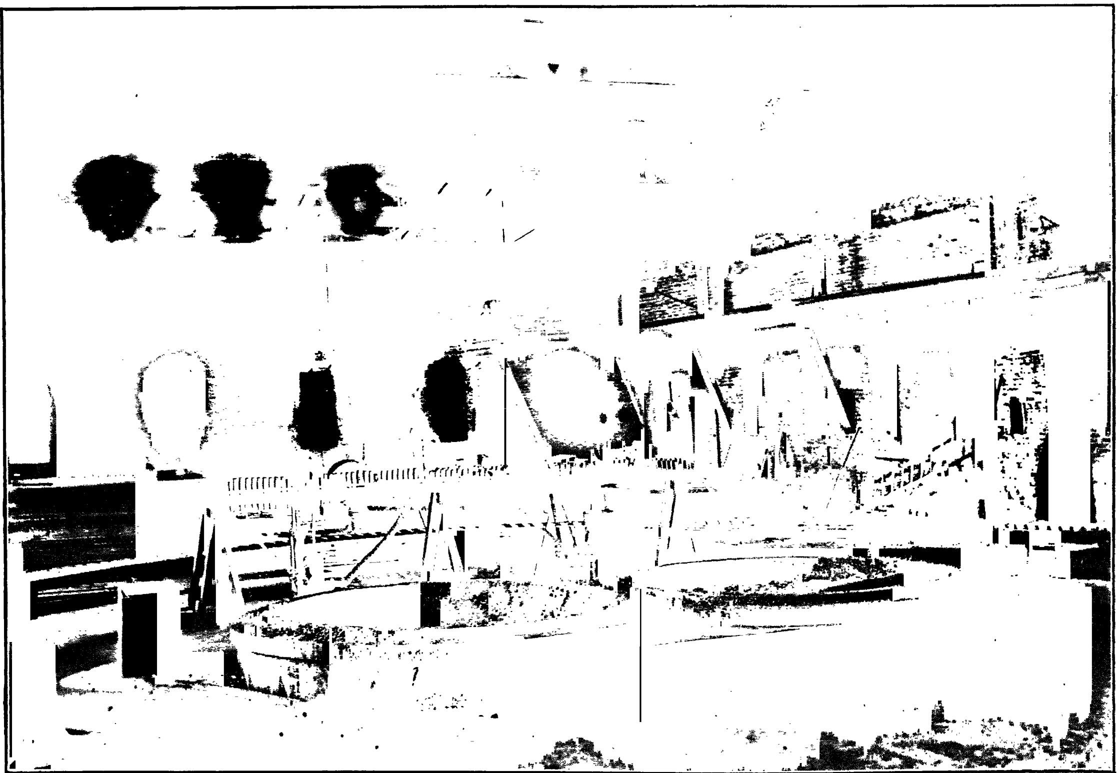
Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Trail, B. C.



Tafel 9.

Direkt gekuppelter Generator für die Elektrolyse.

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Trail, B. C.



Tafel 10.

Gießanlage für Elektrolytblei.

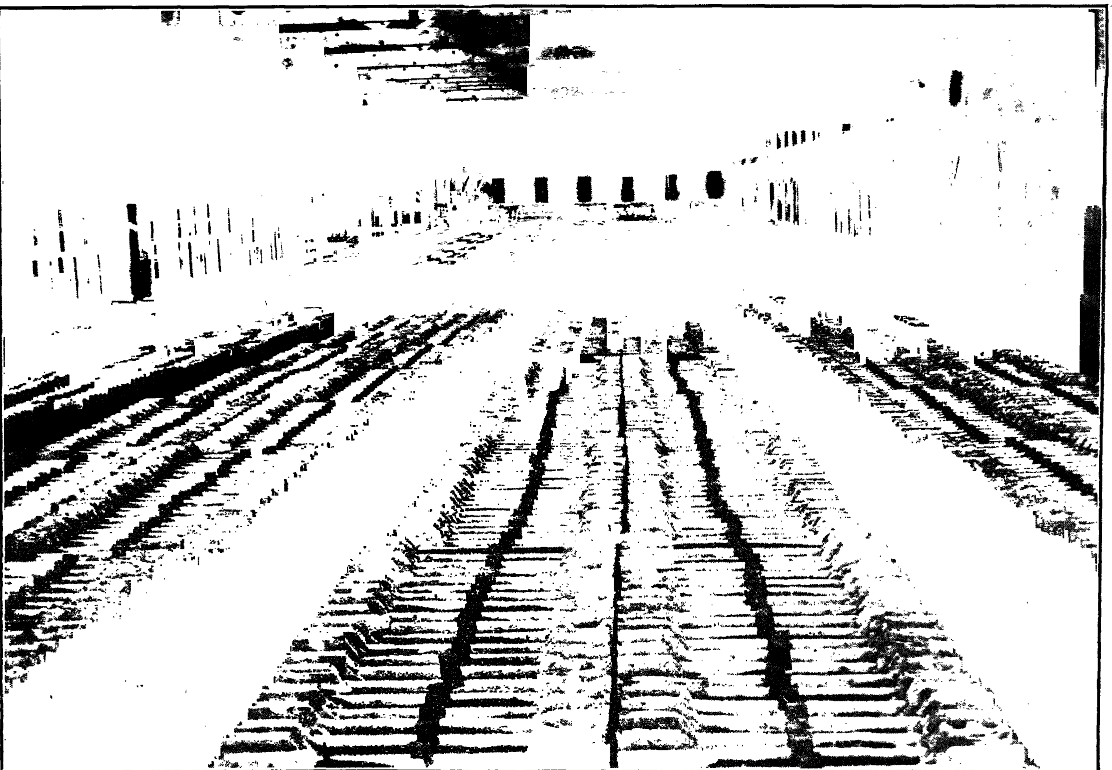
Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Trail, B. C.



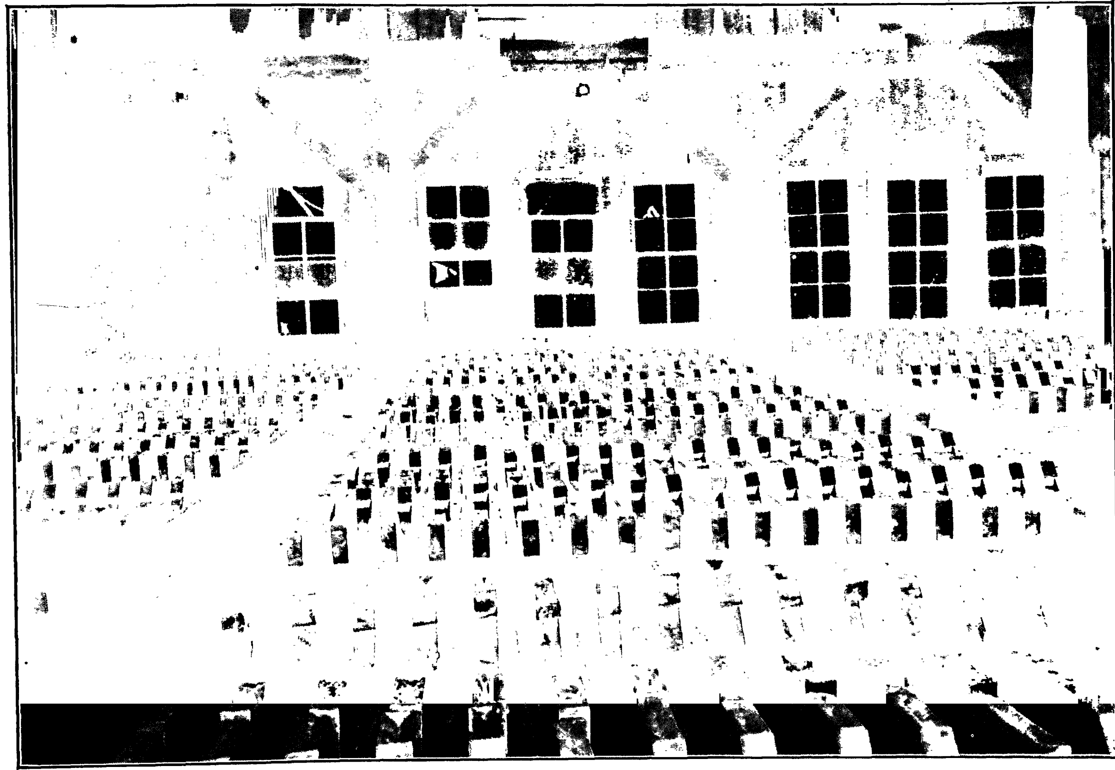
Tafel II.

Ansicht der Bleifällbäder.

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Trail, B. C.



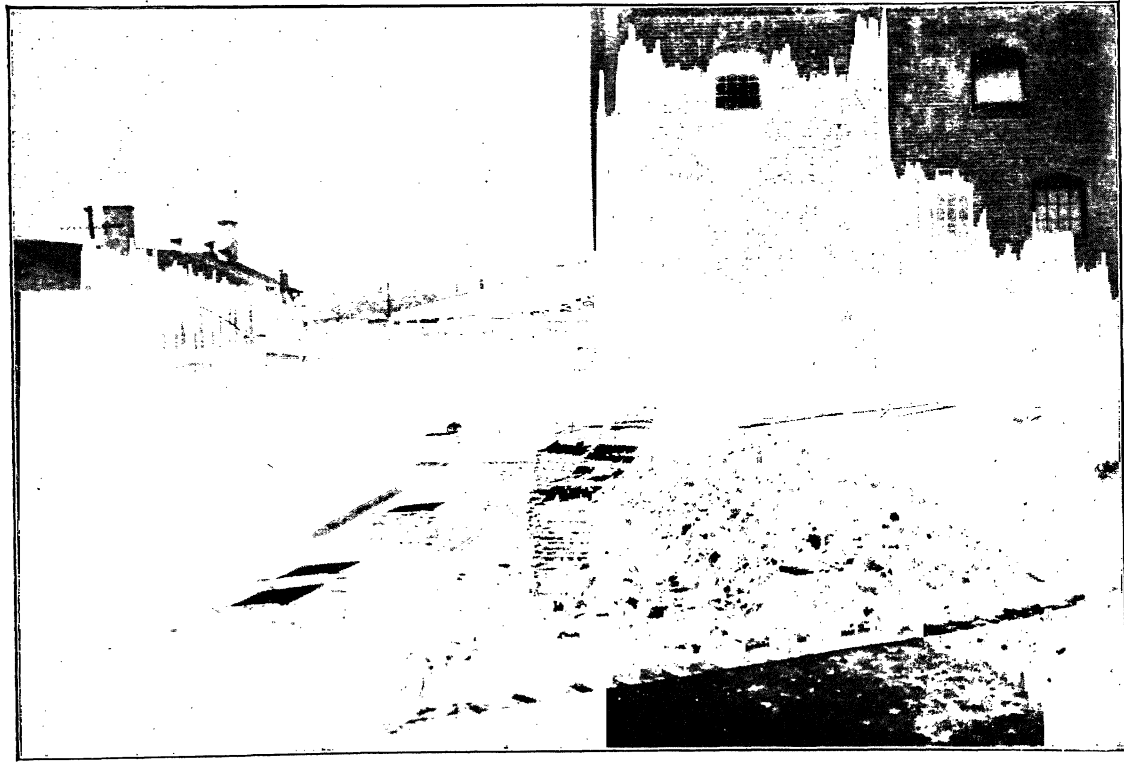
Tafel 12.
Ansicht der Bleifällbäder.
Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Trail, B. C.



Tafel 13.
Ansicht der Bleifällbäder.
Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Trail, B. C.



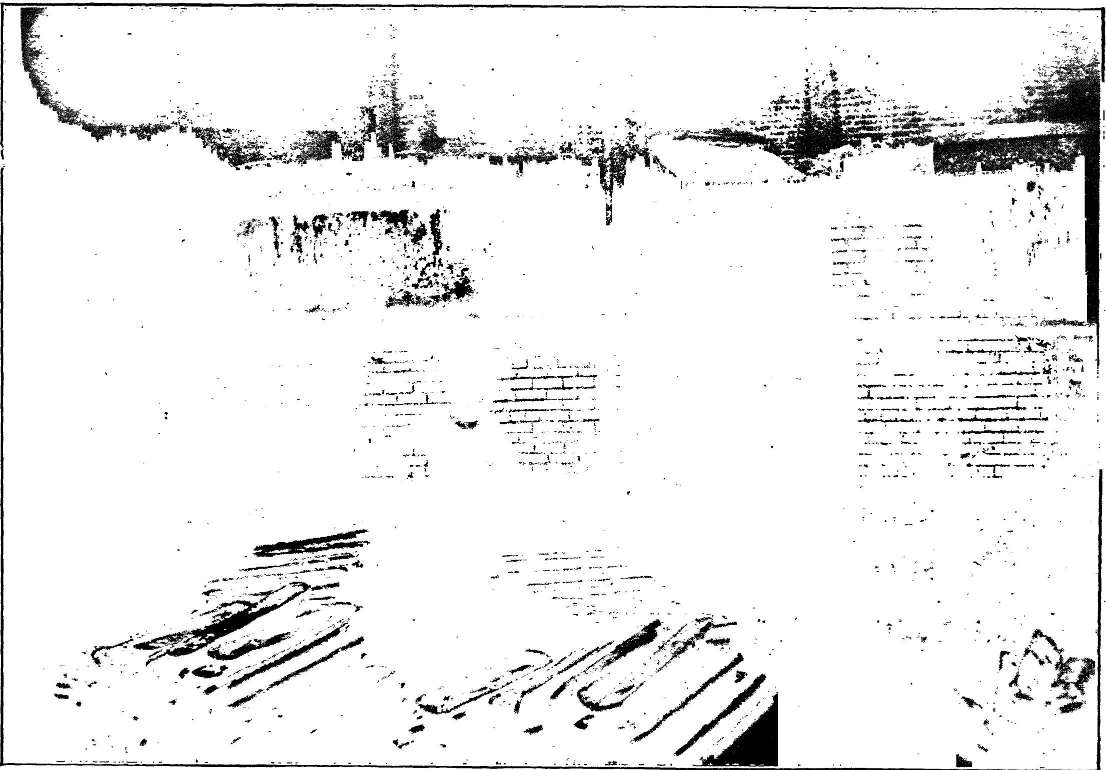
Tafel 14.
Bäderhaus und Kraftstation.
United States Metals Refining Co., Grasselli, Ind.



Tafel 15.

Verladerampe.

United States Metals Refining Co., Grasselli, Ind.



Tafel 16.

Bleischmelzkessel.

United States Metals Refining Co., Grasselli, Ind.